

WO0215208

**Title:**

**NIOBIUM POWDER, SINTER THEREOF, AND CAPACITOR EMPLOYING THE SAME**

**Abstract:**

A niobium powder containing at least one element selected from the group consisting of chromium, molybdenum, tungsten, boron, aluminum, gallium, indium, thallium, cerium, neodymium, titanium, rhenium, ruthenium, rhodium, palladium, silver, zinc, silicon, germanium, tin, phosphorus, arsenic, bismuth, rubidium, cesium, magnesium, strontium, barium, scandium, yttrium, lanthanum, praseodymium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutetium, hafnium, vanadium, osmium, iridium, platinum, gold, cadmium, silver, lead, selenium, and tellurium; a sinter of the niobium powder; and a capacitor which comprises the sinter serving as one electrode, a dielectric formed on the sinter, and the other electrode disposed on the dielectric.

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 2 月 21 日 (21.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/15208 A1

- (51) 国際特許分類: H01G 9/042, 9/052 (74) 代理人: 弁理士 大家邦久. 外(OHIE, Kunihisa et al.); 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06857
- (22) 国際出願日: 2001 年 8 月 9 日 (09.08.2001) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-243486 2000 年 8 月 10 日 (10.08.2000) JP  
特願2000-384720 2000 年 12 月 19 日 (19.12.2000) JP  
特願2001-65852 2001 年 3 月 9 日 (09.03.2001) JP  
特願2001-174018 2001 年 6 月 8 日 (08.06.2001) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒105-8518 東京都港区芝大門1丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大森和弘 (OMORI, Kazuhiro). 内藤一美 (NAITO, Kazumi); 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 02/15208 A1

(54) Title: NIOBIUM POWDER, SINTER THEREOF, AND CAPACITOR EMPLOYING THE SAME

(54) 発明の名称: ニオブ粉、その焼結体及びそれを用いたコンデンサ

(57) Abstract: A niobium powder containing at least one element selected from the group consisting of chromium, molybdenum, tungsten, boron, aluminum, gallium, indium, thallium, cerium, neodymium, titanium, rhenium, ruthenium, rhodium, palladium, silver, zinc, silicon, germanium, tin, phosphorus, arsenic, bismuth, rubidium, cesium, magnesium, strontium, barium, scandium, yttrium, lanthanum, praseodymium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutetium, hafnium, vanadium, osmium, iridium, platinum, gold, cadmium, silver, lead, selenium, and tellurium; a sinter of the niobium powder; and a capacitor which comprises the sinter serving as one electrode, a dielectric formed on the sinter, and the other electrode disposed on the dielectric.

[続葉有]



---

(57) 要約:

クロム、モリブデン、タングステン、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、セリウム、ネオジム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素、ビスマス、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、カドミウム、水銀、鉛、セレン及びテルルからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むニオブ粉、そのニオブ粉の焼結体、及びその焼結体を一方の電極とし、前記焼結体表面上に形成された誘電体と、前記誘電体上に設けられた他方の電極とから構成されるコンデンサ。

## 明細書

ニオブ粉、その焼結体及びそれを用いたコンデンサ

## 5 技術分野

本発明は、単位質量当たりの容量が大きく、漏れ電流特性の良好なコンデンサを製造することができるニオブ粉、それを用いた焼結体、及びその焼結体を用いたコンデンサに関する。

## 10 背景技術

携帯電話やパーソナルコンピュータ等の電子機器に使用されるコンデンサは、小型で大容量のものが望まれている。このようなコンデンサの中でもタンタルコンデンサは大きさの割には容量が大きく、しかも性能が良好なため、好んで使用されている。このタンタルコンデンサの陽極体として、一般的に  
15 タンタル粉の焼結体を使用されている。これらタンタルコンデンサの容量を上げるためには、焼結体質量を増大させるか、または、タンタル粉を微粉化して表面積を増加させた焼結体を用いる必要がある。

焼結体質量を増加させる方法では、コンデンサの形状が必然的に増大して小型化の要求を満たさない。一方、タンタル粉を微粉化して比表面積を増加  
20 させる方法では、タンタル焼結体の細孔径が小さくなり、また焼結段階で閉鎖孔が多くなり、後工程における陰極剤の含浸が困難になる。

これらの欠点を解決する研究の一つとして、タンタルより誘電率の大きい材料を用いた、粉焼結体のコンデンサが考えられる。これらの誘電率の大きい材料としてニオブがある。

25 特開昭 55-157226 号公報には、凝集粉から粒径  $2.0\mu\text{m}$ 、あるいはそれ以下のニオブ微粉末を加圧成形して焼結し、その成形焼結体を細かく裁断して、

これにリード部を接合した後再び焼結するコンデンサ用焼結素子の製造方法が開示されている。しかしながら、該公報にはコンデンサ特性のについての詳細は示されていない。

- 米国特許 4,084,965 号公報には、ニオブインゴットを水素化して微砕し、  
5 5.1  $\mu\text{m}$  のニオブ粉末を得、これを焼結して用いたコンデンサが開示されている。しかしながら、開示されているコンデンサは、漏れ電流値（以下、LC 値と略記することがある。）が大きく実用性に乏しい。

- 一方、特開平 10-242004 号公報には、ニオブ粉の一部を窒化すること等により、LC 値を改善することが開示されている。しかしながら、粒径の細かなニオブ粉を用いて、ニオブ焼結体から高容量なコンデンサを作製した場合、  
10 LC 値が特異的に大きなコンデンサが出現する場合があった。

- 米国特許 6,051,044 号公報には、特定な BET 比表面積を有し、特定な窒素含有量を有するニオブ粉が開示され、漏れ電流の低減方法も開示されているが、本発明のようなニオブと合金を形成し得る他の元素を含むニオブ粉に  
15 関しては、何ら開示も示唆もない。

また、コンデンサに必要なハンダ付け等に対する耐熱性（熱履歴に対する LC の安定性）に関しても何ら開示も示唆もない。

#### 発明の開示

- 20 従って、本発明の目的は単位質量当たりの容量が大きく、漏れ電流値が小さく、耐熱性の高いコンデンサを提供し得るニオブ粉、それを用いた焼結体及びその焼結体を用いたコンデンサを提供することにある。

- 本発明者らは、前述の課題を鋭意検討した結果、ニオブと合金を形成し得る種々の元素から選択される少なくとも 1 種以上の元素をニオブに含ませる  
25 ことにより、粒径が細かく高容量のコンデンサにおいても耐熱性を伴って、LC を低く安定できることを見い出し本発明を完成した。すなわち、本発明

は、以下の（１）～（２９）のコンデンサ用ニオブ粉、（３０）～（３１）のニオブ粉を焼結して得られる焼結体、（３２）～（４２）のコンデンサ、（４３）～（４６）のニオブ粉の製造方法、（４７）の電子回路及び（４８）の電子機器を提供する。なお、本発明で用いる合金とは、他方の合金成分との固溶体を含むものである。また、特に断りのない限り、本発明で用いる「ppm」及び「％」は、質量ppm及び質量％を表す。

（１）クロム、モリブデン、タングステン、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、セリウム、ネオジウム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素、ビスマス、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、カドミウム、水銀、鉛、セレン及びテルルからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を含むことを特徴とするコンデンサ用ニオブ粉。

（２）クロム、モリブデン、タングステンからなる群から選ばれた少なくとも１種の元素を含む前記１記載のコンデンサ用ニオブ粉。

（３）少なくとも１種の元素が、タングステンである前記２記載のコンデンサ用ニオブ粉。

（４）少なくとも一種の元素が、クロム及びタングステンである前記２記載のコンデンサ用ニオブ粉。

（５）ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を含む前記１記載のコンデンサ用ニオブ粉。

（６）少なくとも１種の元素が、ホウ素である前記５記載のコンデンサ用

ニオブ粉。

(7) 少なくとも1種の元素が、アルミニウムである前記5記載のコンデンサ用ニオブ粉。

(8) セリウム、ネオジウム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素及びビスマス  
5 からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む前記1記載のコンデンサ用ニオブ粉。

(9) レニウム、亜鉛、ヒ素、リン、ゲルマニウム、スズ及びネオジウムから  
10 なる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む前記8記載のコンデンサ用ニオブ粉。

(10) 少なくとも1種の元素が、レニウムである前記9記載のコンデンサ用ニオブ粉。

(11) 少なくとも1種の元素が、ネオジウムである前記9記載のコンデンサ用ニオブ粉。

15 (12) 少なくとも1種の元素が、亜鉛である前記9記載のコンデンサ用ニオブ粉。

(13) ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エル  
20 ビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、カドミウム、水銀、鉛、セレン及びテルルからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む前記1記載のコンデンサ用ニオブ粉。

(14) ランタン、イットリウム、エルビウム、イッテルビウム及びルテチ  
25 ウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む前記13記載のコンデンサ用ニオブ粉。

- (15) 少なくとも1種の元素が、ランタンである前記14記載のコンデンサ用ニオブ粉。
- (16) 少なくとも1種の元素が、イットリウムである前記14記載のコンデンサ用ニオブ粉。
- 5 (17) 元素が、ニオブ粉中10モル%以下の量含まれている前記1乃至16のいずれか1項に記載のニオブ粉。
- (18) 元素が、ニオブ粉中0.01~10モル%の量含まれている前記17記載のニオブ粉。
- (19) 元素が、ニオブ粉中0.1~7モル%の範囲で含まれている前記18
- 10 記載のニオブ粉。
- (20) ニオブ粉の平均粒径が、 $0.05\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ の範囲である前記1乃至16のいずれか1項に記載のニオブ粉。
- (21) ニオブ粉の平均粒径が、 $0.2\mu\text{m}$ ~ $4\mu\text{m}$ の範囲である前記20記載のニオブ粉。
- 15 (22) ニオブ粉のBET比表面積が、 $0.5\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ の範囲である前記1乃至16のいずれか1項に記載のニオブ粉。
- (23) ニオブ粉のBET比表面積が、 $1\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ の範囲である前記22に記載のニオブ粉。
- (24) さらに、窒素、炭素、ホウ素及び硫黄元素からなる群より選ばれる
- 20 少なくとも1種の元素を含む前記2、3、4、7、8、9、10、11、12、13、14、15及び16のいずれか1項に記載のニオブ粉。
- (25) さらに、窒素、炭素及び硫黄元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含む前記5または6に記載のニオブ粉。
- (26) 窒素、炭素、ホウ素及び硫黄の元素からなる群より選ばれる少なく
- 25 とも1種の元素の含有量が、 $200,000\text{ppm}$ 以下である前記24または25に記載のニオブ粉。



(27) 窒素、炭素、ホウ素及び硫黄の元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の含有量が、50 ppm~200,000 ppmである前記26に記載のニオブ粉。

(28) 前記1乃至27のいずれか1項に記載のニオブ粉を造粒して得られる平均粒径が10  $\mu$ m~500  $\mu$ mのニオブ造粒物。

(29) 平均粒径が30  $\mu$ m~250  $\mu$ mである前記28記載のニオブ造粒物。

(30) 前記1乃至27のいずれか1項に記載のニオブ粉を焼結して得られる焼結体。

(31) 前記28または29に記載のニオブ造粒物を焼結して得られる焼結体。

(32) 前記30または31に記載のニオブ焼結体を一方の電極とし、前記焼結体表面上に形成された誘電体と、前記誘電体上に設けられた他方の電極とから構成されるコンデンサ。

(33) 誘電体の主成分が酸化ニオブである前記32に記載のコンデンサ。

(34) 酸化ニオブが、電解酸化により形成されたものである前記33に記載のコンデンサ。

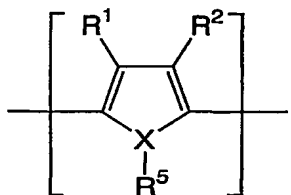
(35) 他方の電極が、電解液、有機半導体及び無機半導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の方法である前記32に記載のコンデンサ。

(36) 他方の電極が有機半導体からなり、該有機半導体がベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体及び導電性高分子からなる群より選ばれる少なくとも1種の方法である前記32に記載のコンデンサ。

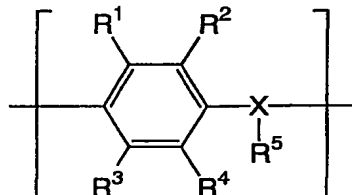
(37) 導電性高分子が、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン及びこれらの置換誘導体から選ばれる少なくとも1種である前記36に記載の

コンデンサ。

(38) 導電性高分子が、下記一般式(1)または一般式(2)



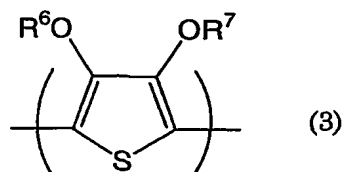
(1)



(2)

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに同一であっても相違してもよく、各々水素原子、炭素数1～10の直鎖もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基あるいはアルキルエステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、 $CF_3$ 基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価基を表わす。 $R^1$ と $R^2$ 及び $R^3$ と $R^4$ の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよい。前記環状結合鎖には、カルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意の位置に含んでもよい。Xは酸素、硫黄または窒素原子を表わし、 $R^5$ はXが窒素原子の時のみ存在して、独立して水素原子または炭素数1～10の直鎖もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基を表わす。)で示される繰り返し単位を含む重合体に、ドーパントをドーブした導電性高分子である前記36に記載のコンデンサ。

(39) 導電性高分子が、下記一般式(3)



(式中、 $R^6$ 及び $R^7$ は、互いに同一であっても相違してもよく、各々水素原子、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素原子を含む少なくとも1つ以上の5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。)で示される繰り返し単位を含む導電性高分子である前記38記載のコンデンサ。

(40) 前記一般式(3)で示される繰り返し単位を含む導電性高分子が、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)である前記39記載のコンデンサ。

(41) 他方の電極が、層状構造を有する有機半導体からなる前記36記載のコンデンサ。

(42) 他方の電極が、有機スルホン酸アニオンをドーパントとして含んだ有機半導体材料である前記36記載のコンデンサ。

(43) ニオブ粉を、液体窒化、イオン窒化、及びガス窒化の方法からなる群より選ばれる少なくとも1種の方法により表面処理することを特徴とする前記24または25に記載の窒素を含むニオブ粉の製造方法。

(44) ニオブ粉を、ガス炭化、固相炭化、及び液体炭化の方法からなる群より選ばれる少なくとも1種の方法により表面処理することを特徴とする前記24または25に記載の炭素を含むニオブ粉の製造方法。

(45) ニオブ粉を、ガスホウ化、及び固相ホウ化の方法からなる群より選

ばれる少なくとも1種の方法により表面処理することを特徴とする前記24記載のホウ素を含むニオブ粉での製造方法。

- (46) ニオブ粉を、ガス硫化、イオン硫化、及び固相硫化の方法からなる群より選ばれた少なくとも1種の方法により表面処理することを特徴とする前記24または25記載の硫黄を含むニオブ粉の製造方法。

(47) 前記32乃至42のいずれか1項に記載のコンデンサを使用した電子回路。

(48) 前記32乃至42のいずれか1項に記載のコンデンサを使用した電子機器。

10

#### 発明の詳細な説明

本発明により高容量化と共に漏れ電流特性の良好なコンデンサ及びその特性を引き出せるニオブ粉及びその焼結体を下記(1)～(4)のグループに分けて説明する。

- (1)クロム、モリブデン、タングステンからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含むコンデンサ用ニオブ粉及びその焼結体(第1群の発明)、
- (2)ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むコンデンサ用ニオブ粉及びその焼結体(第2群の発明)、
- (3)セリウム、ネオジム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素及びビスマスからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含むコンデンサ用ニオブ粉及びその焼結体(第3群の発明)、及び
- (4)ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビ

ウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、パナジウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、カドミウム、水銀、鉛、セレン及びテルルからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含むコンデンサ用ニオブ粉及びその焼結体（第4群の発明）。

5

(1) 第1群のニオブ粉及び焼結体の発明

第1群の発明は、周期律表第6属遷移元素のクロム、モリブデン、タングステンからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含んだニオブ粉及びその焼結体である。

- 10      ここで、クロム、モリブデン、タングステンはニオブと合金を形成し得る元素であり、このうち漏れ電流値を最も低くする効果をもつのはタングステンであり、次にモリブデン、クロムの順となる。したがって、第1群の発明ではニオブ粉にタングステンを含有させることが最も好ましい。また、タングステン含有ニオブ粉にモリブデンまたはクロム、好ましくはクロムが含有
- 15      されていていても良い。これら元素の含有量の総和は、ニオブ粉中10モル%以下、好ましくは0.01モル%～10モル%、さらに好ましくは0.1モル%～7モル%がよい。

- すなわち、本発明においては、クロム、モリブデン、タングステンからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を、ニオブ粉中10モル%以下、さ
- 20      らには0.01モル%～10モル%の範囲に含ませたニオブ粉を焼結体としてコンデンサに使用することが好ましい。

- 前記元素の含有量が0.01モル%より低いと、後述の電解酸化において形成する誘電体皮膜中の酸素が内部のニオブ金属側に拡散しやすい性質を抑制することができず、結果として電解酸化皮膜（誘電体皮膜）の安定性を保つ
- 25      ことが不可能となり、LCを低下させる効果が得られにくい。また、前記元素の含有量が10モル%より多いと、該ニオブ粉中のニオブ自身の含有量が

減少し、結果的にコンデンサとしての容量が低下する。

従って、前記クロム、モリブデン、タングステンからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の含有量は、0.01～10モル%が特に好ましい。また、漏れ電流値をより小さくする為には、前記元素含有量をニオブ粉中3モル%  
5 以下、さらには0.05～3モル%が特に好ましい。

前記ニオブ粉の平均粒径は、粉体の比表面積を大きくする為に5μm以下、さらには4μm以下であることが好ましい。また、本発明の前記ニオブ粉の平均粒径は、以下の理由により、前記ニオブ粉の平均粒径が0.2μm以上で5μm以下のものがよい。

10 すなわち、コンデンサの容量(C)は一般に次式で示される。

$$C = \varepsilon \times (S / d)$$

式中、 $\varepsilon$ は誘電率、Sは比表面積、dは電極間距離である。

ここで、 $d = k \times V$  (k:定数、V:化成電圧)であることから、 $C = \varepsilon \times (S / (k \times V))$  となり、さらに  $C \times V = (\varepsilon / k) \times S$  となる。

15 この関係から、単純には比表面積を大きくすればコンデンサ容量を大きくすることができる。すなわち、ニオブ粉を球形状と仮定した場合、粒子径の小さな粉体を用いた方がコンデンサ容量を大きくすることができる。しかしながら、実際ニオブ粉は完全な球形とは言えず、フレーク状の粉形態もある。

前述したように、本発明のコンデンサにおいて求められている特性は高容量  
20 量化だけでなく漏れ電流特性の良好なものが希求されているので、単純に比表面積を大きくするだけでは達成できない。

本発明においては、焼結体を作製するニオブ原料に、クロム、モリブデン、タングステンからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含んだニオブ粉を使用することで、前記両コンデンサ特性を満足するコンデンサ、あるい  
25 は該コンデンサ特性を与えるニオブ焼結体を提供することができる。

たとえば、本発明者らが一例として作製したタングステン含有ニオブ粉

(粉碎法で製造したもの)の粒径と比表面積を以下の表1に示す。

表 1

| 平均粒径 (D50)         | 比表面積 (S)<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |
|--------------------|---------------------------------------|
| 5 $\mu\text{m}$    | 0.6                                   |
| 2 $\mu\text{m}$    | 1.3                                   |
| 0.9 $\mu\text{m}$  | 2.3                                   |
| 0.5 $\mu\text{m}$  | 4.2                                   |
| 0.2 $\mu\text{m}$  | 10                                    |
| 0.1 $\mu\text{m}$  | 20.8                                  |
| 0.05 $\mu\text{m}$ | 38.8                                  |

ここで、平均粒径は粒度分布測定器（マイクロトラック社製、商品名「マイクロトラック」）を用いて測定したD 5 0 値（D 5 0 値とは、累積質量%  
5 が5 0 質量%に相当する粒径値を表す。）であり、比表面積はB E T法で測定した値である。

ニオブ粉中に、クロム、モリブデン、タングステンからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含有したものを平均粒径として0.05  $\mu\text{m}$ 未満にすると、該粉体から焼結体を作製した場合、細孔径が小さく、また閉鎖孔が多  
10 くなり、後述する陰極剤の含浸が難しい傾向がある。そのため、結果としてコンデンサ容量を大きくすることが難しく、コンデンサ用ニオブ焼結体として余り適さない。また、平均粒径が5  $\mu\text{m}$ を超えると大きなコンデンサ容量が得られない。

以上の点から、本発明においては、好ましくは前記ニオブ粉を0.05  $\mu\text{m}$ 以  
15 上で5  $\mu\text{m}$ 以下のものを使用することで大きなコンデンサ容量を達成することができる。

本発明のニオブ粉は、少なくとも  $0.5\text{m}^2/\text{g}$  のB E T比表面積を有する粉体が好ましく、さらに少なくとも  $1\text{m}^2/\text{g}$  のB E T比表面積を有する粉体が好ましく、さらにまた、少なくとも  $2\text{m}^2/\text{g}$  のB E T比表面積を有す

る粉体が好ましい。また、本発明のニオブ粉は、 $0.5 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する粉体が好ましく、さらに $1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する粉体が好ましく、 $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する粉体が特に好ましい。

- 5      一方、誘電率（ $\epsilon$ ）に関しては、ニオブはタンタルに比べて約2倍大きいことが知られているが、クロム、モリブデン、タングステンがコンデンサ特性の弁金属であるかは知られておらず、従って前記クロム、モリブデン及びタングステンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素をニオブに含有させることにより、該元素含有ニオブ粉の $\epsilon$ が大きくなるかは知られていない。
- 10

本発明においては、前述したように前記ニオブ粉の平均粒径を細かくして、高容量の焼結体を作製した時でも、このようなクロム、モリブデン、タングステンの少なくとも1種の元素がニオブに含有されていればLC値が特異的に大きくなることはなかった。

- 15      この作用は次のように推定される。ニオブは、タンタルと比較して、酸素元素との結合力が大きいため、電解酸化皮膜（誘電体皮膜）中の酸素が内部のニオブ金属側に拡散しやすいが、本発明における焼結体は、ニオブの一部がクロム、モリブデン、タングステンの少なくとも1種の元素と結合しているために、電解酸化皮膜中の酸素が内部のニオブ金属と結合しにくくなり、
- 20      金属側への酸素の拡散が抑制される。その結果、電解酸化皮膜の安定性を保つことが可能となり、粒径が細かく高容量のコンデンサにおいてもLCを低下させ、ばらつきを小さくする効果が得られるものと推定される。

以下、周期律表第6属遷移元素のうちタングステンを一例にとって本発明を説明するが、以下の内容はクロム、モリブデンの場合にも適用される。

- 25      焼結体を作製するために用いられるタングステン含有ニオブ粉は、前述したように平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以上で $5 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。



このような平均粒径を有するタングステン含有ニオブ粉は、たとえばニオブ-タングステン合金インゴット、ペレット、粉などの水素化物の粉碎及び脱水素による方法によって得ることができる。また、ニオブインゴット、ペレット、粉の水素化物の粉碎及び脱水素、あるいはフッ化ニオブ酸カリウムのナトリウム還元物の粉碎によって造られたニオブ粉に炭化タングステン、酸化タングステン、タングステン粉体を混合する方法、酸化ニオブと酸化タングステンの混合物の炭素還元による方法等によっても得ることができる。

たとえば、ニオブ-タングステン合金インゴットの水素化物の粉碎及び脱水素から得る方法の場合、ニオブ-タングステン合金の水素化量と粉碎時間、粉碎装置などを調整することにより、所望の平均粒径を有するタングステン含有ニオブ粉を得ることができる。

また、このように得られたタングステン含有ニオブ粉に平均粒径  $0.2\mu\text{m}$  以上で  $5\mu\text{m}$  以下のニオブ粉を混合してもよい。このニオブ粉は、たとえば、フッ化ニオブ酸カリウムのナトリウム還元物の粉碎による方法、ニオブインゴットの水素化物の粉碎及び脱水素による方法、酸化ニオブの炭素還元による方法等によって得ることができる。

このようにして得られたタングステン含有ニオブ粉の焼結体における漏れ電流値を更に改善するために、タングステン含有ニオブ粉の一部が窒素、炭素、ホウ素、硫黄の少なくとも一つと結合しているものであってもよい。窒素、炭素、ホウ素、硫黄の結合物であるタングステン含有ニオブ窒化物、タングステン含有ニオブ炭化物、タングステン含有ニオブホウ化物、タングステン含有ニオブ硫化物はいずれを含有しても良く、また、これらの2種、3種、4種の組み合わせであってもよい。

その結合量、すなわち、窒素、炭素、ホウ素、硫黄の含有量の総和は、タングステン含有ニオブ粉の形状にもよって変わるが、平均粒径  $0.05\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$  程度の粉で  $0\text{ ppm}$  より多く  $200,000\text{ ppm}$  以下、好ましくは  $50\text{ ppm}$

m~100,000 p p m、さらに好ましくは、2 0 0 p p m~20,000 p p mである。200,000 p p mを超えると容量特性が悪化し、コンデンサとして適さない。

5 タングステン含有ニオブ粉の窒化は、液体窒化、イオン窒化、ガス窒化などのうち、いずれかあるいはそれらを組み合わせた方法で実施することができる。窒素ガス雰囲気によるガス窒化は、装置が簡便で操作が容易なため好ましい。

たとえば、窒素ガス雰囲気によるガス窒化の方法は、前記タングステン含有ニオブ粉を窒素雰囲気中に放置することにより達成される。窒化する雰囲気  
10 気の温度は、2000℃以下、放置時間は1 0 0時間以内で目的とする窒化量のタングステン含有ニオブ粉が得られる。また、より高温で処理することにより処理時間を短縮できる。

タングステン含有ニオブ粉の炭化は、ガス炭化、固相炭化、液体炭化いずれであってもよい。たとえば、タングステン含有ニオブ粉を炭素材やメタン  
15 などの炭素を有する有機物などの炭素源とともに、減圧下、2000℃以下で1分~1 0 0時間放置しておけばよい。

タングステン含有ニオブ粉のホウ化は、ガスホウ化、固相ホウ化いずれであってもよい。たとえば、タングステン含有ニオブ粉をホウ素ペレットやトリフルオロホウ素などのハロゲン化ホウ素のホウ素源とともに、減圧下、  
20 2000℃以下で1分~1 0 0時間放置しておけばよい。

タングステン含有ニオブ粉の硫化は、ガス硫化、イオン硫化、固相硫化いずれであってもよい。たとえば、硫黄ガス雰囲気によるガス硫化の方法は、前記タングステン含有ニオブ粉を硫黄雰囲気中に放置することにより達成される。硫化する雰囲気  
25 気の温度は、2000℃以下、放置時間は1 0 0時間以内で目的とする硫化量のタングステン含有ニオブ粉が得られる。また、より高温で処理することにより処理時間を短縮できる。

本発明のコンデンサ用タングステン含有ニオブ粉は、前述したタングステン含有ニオブ粉を適当な形状に造粒した後、使用してもよいし、造粒後に未造粒のニオブ粉を適量混合して使用してもよい。

造粒の方法として、例えば、未造粒のタングステン含有ニオブ粉を高真空  
5 下に放置し適当な温度に加熱した後解砕する方法、樟脳、ポリアクリル酸、ポリメチルアクリル酸エステル、ポリビニルアルコールなどの適当なバインダーとアセトン、アルコール類、酢酸エステル類、水などの溶媒と未造粒のタングステン含有ニオブ粉を混合した後解砕する方法等があげられる。

このようにして造粒したタングステン含有ニオブ粉は、焼結体を製造する  
10 際に用いる加圧成形性を向上させる。この場合、造粒粉の平均粒径は、 $10\ \mu\text{m}$ ～ $500\ \mu\text{m}$ が好ましい。造粒粉の平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下では部分的にブロッキングを起こし、金型への流動性が悪い。 $500\ \mu\text{m}$ 以上では加圧成形後の成形体が欠けやすい。さらに、加圧成形体を焼結した後、コンデンサを製造する際の陰極剤の含浸のし易さから、造粒粉の平均粒径は、 $30\ \mu\text{m}$   
15  $\sim 250\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $60\ \mu\text{m}$ ～ $250\ \mu\text{m}$ が特に好ましい。

前記窒化方法、炭化方法、ホウ化方法及び硫化方法は、ニオブ粉に対して行うだけでなく、ニオブ造粒粉やニオブ焼結体に対しても実施することができる。

本発明のコンデンサ用タングステン含有ニオブ焼結体は、前述したタング  
20 ステン含有ニオブ粉あるいは造粒したタングステン含有ニオブ粉を焼結して製造する。焼結体の製造方法の一例を以下に示す。尚、焼結体の製造方法はこの例に限定されるものではない。たとえば、タングステン含有ニオブ粉を所定の形状に加圧成形した後に $10^{-5}\sim 10^2\ \text{Pa}$ （パスカル）で1分～10時間、 $500^\circ\text{C}$ ～ $2000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $900^\circ\text{C}$ ～ $1500^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは  
25  $900^\circ\text{C}$ ～ $1300^\circ\text{C}$ の範囲で加熱して得られる。

## (2) 第2群のニオブ粉及び焼結体の発明

第2群の発明では、ニオブ粉原料として、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むニオブ粉を使用する。

- 5      ここで使用するホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム及びタリウムはニオブと合金を形成し得る元素であり、このうち漏れ電流値を最も低くする効果をもつのはホウ素及びアルミニウムであり、次にガリウム、インジウム、タリウムの順となる。したがって、特にニオブ粉にホウ素またはアルミニウムを含有させることが好ましい。また、ホウ素含有ニオブ粉にアルミニウム、ガリウム、インジウム及びタリウムが含有されていても良い。これら元素の含有量の総和は、ニオブ粉中10モル%以下、好ましくは0.01モル%~10モル%、さらに好ましくは0.1モル%~7モル%がよい。すなわち、本発明においては、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を、ニオブ粉中10モル%以下、さらには0.01モル%~10モル%、特に0.1モル%~7モル%の範囲に含ませたニオブ粉を焼結体としてコンデンサに使用することが好ましい。

- 前記元素の含有量が0.01モル%より低いと、後述の電解酸化において形成する誘電体皮膜中の酸素が内部のニオブ金属側に拡散しやすい性質を抑制  
20      することができず、結果として電解酸化皮膜（誘電体皮膜）の安定性を保つことが不可能となり、LCを低下させる効果が得られにくい。また、前記元素の含有量が10モル%を超えると、ニオブ粉中のニオブ自身の含有量が減少し、結果的にコンデンサとしての容量が低下する。

- したがって、前記ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の含有量は、0.01~10モル%が好ましい。また、漏れ電流値をより小さくするためには、前記元素

含有量をニオブ粉中 7 モル % 以下、さらには 0.1 ~ 7 モル % が特に好ましい。

本発明の前記ニオブ粉の平均粒径は、粉体の比表面積を大きくするために 5  $\mu\text{m}$  以下、さらには 4  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。また、本発明の前記ニオブ粉の平均粒径は 0.05  $\mu\text{m}$  ~ 4  $\mu\text{m}$  がよい。この理由は前記 (1) 群の

5 ニオブ粉について説明した通りである。

本発明においては、焼結体を作製するニオブ粉原料に、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含んだニオブ粉を使用することにより、コンデンサの前記両特性を満足するコンデンサ、あるいは該コンデンサ特性を与えるニオブ焼結

10 体を提供することができる。

本発明者らが一例として作製したホウ素含有ニオブ粉（粉砕法で製造したもの）の平均粒径（D 50 ;  $\mu\text{m}$ ）と比表面積（S ;  $\text{m}^2/\text{g}$ ）を以下の表 2 に示す。

表2

| 平均粒径(D <sub>50</sub> )<br>( $\mu\text{m}$ ) | 比表面積(S)<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |
|---|--------------------------------------|
| 5.0   | 0.60                                 |
| 2.0   | 1.3                                  |
| 0.9   | 2.4                                  |
| 0.5   | 4.3                                  |
| 0.2   | 10.0                                 |
| 0.1   | 20.9                                 |
| 0.05  | 39.2                                 |

15 上記表 2 の平均粒径（D 50 ;  $\mu\text{m}$ ）は、粒度分布測定器（マイクロトラック社製、商品名「マイクロトラック」）を用いて測定した値であり（D 50 値は、累積質量 % が 50 質量 % に相当する粒径値を表わす。）、比表面積は B E T 法で測定した値である。

ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム及びタリウムからなる群か

- ら選ばれる少なくとも1種の元素を含有したニオブ粉の平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ を超えると大きなコンデンサ容量を達成できない。また、平均粒径を $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 未満にすると、該粉体から焼結体を作製した場合、細孔径が小さく、また閉鎖孔が多くなり、後述する陰極剤の含浸が難しくなる傾向にある。そのため、
- 5 結果としてコンデンサ容量を大きくすることが難しく、コンデンサ用ニオブ焼結体として余り適さない。

以上の点から、本発明においては、好ましくはニオブ粉として $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上で $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものを使用することにより大きなコンデンサ容量を得ることができる。

- 10 本発明のニオブ粉は、少なくとも $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する粉体が好ましく、さらに少なくとも $1\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する粉体が好ましく、さらにまた、少なくとも $2\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する粉体が好ましい。また、本発明のニオブ粉は、 $0.5\sim 40\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する粉体が好ましく、さらに $1\sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する粉体が好ましく、特に、 $1\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する粉体が好ましい。
- 15

- 誘電率( $\epsilon$ )に関しては、ニオブはタンタルに比べて約2倍大きいことが知られているが、ホウ素、ガリウム、インジウム及びタリウムがコンデンサ特性の弁金属であるか否かは知られていない。アルミニウムは弁作用金属であるが、その誘電率はニオブより小さいことが知られている。従って、前記
- 20 ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム及びタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素をニオブに含有させることにより、該元素含有ニオブ粉の $\epsilon$ が大きくなるかは定かではない。

- 本発明者らが検討したところ、前記ニオブ粉の平均粒径を細かくして、高容量の焼結体を作製した時でも、このようなホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム及びタリウムの少なくとも1種の元素がニオブに含有されて
- 25

いればLC値が特異的に大きくなることはなかった。

このような結果が得られる理由は次のように推定される。

ニオブは、タンタルと比較して、酸素元素との結合力が大きいため、電解酸化皮膜（誘電体皮膜）中の酸素が内部のニオブ金属側に拡散しやすいが、  
5 本発明における焼結体では、ニオブの一部がホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムの少なくとも1種の元素と結合しているために、電解酸化皮膜中の酸素が内部のニオブ金属と結合しにくくなり、金属側への酸素の拡散が抑制される。その結果、電解酸化皮膜の安定性を保つことが可能となり、粒径が細かく高容量のコンデンサにおいてもLCを低下させ、ば  
10 らつきを小さくする効果が得られるものと推定される。

以下、ホウ素を例に挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されず、以下の内容はアルミニウム、ガリウム、インジウム及びタリウムの場合にも適用される。

焼結体を作製するために用いられるホウ素含有ニオブ粉は、前述したよう  
15 に平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ 以上で $4\mu\text{m}$ 以下のものが特に好ましい。

このような平均粒径を有するホウ素含有ニオブ粉は、例えばニオブーホウ素合金インゴット、ペレット、粉などの水素化物の粉碎及び脱水素による方法によって得ることができる。

また、ニオブインゴット、ペレット、粉の水素化物の粉碎及び脱水素、あ  
20 るいはフッ化ニオブ酸カリウムのナトリウム還元物の粉碎、あるいは酸化ニオブの水素、炭素、マグネシウム、アルミニウム等の少なくとも1種を使用して還元した還元物の粉碎などの方法によって造られたニオブ粉にホウ酸、酸化ホウ素、ホウ素粉体などを混合する方法、酸化ニオブと酸化ホウ素の混合物の炭素還元による方法等によっても得ることができる。

25 例えば、ニオブーホウ素合金インゴットの水素化物の粉碎及び脱水素から得る方法の場合、ニオブーホウ素合金の水素化量と粉碎時間、粉碎装置など

を調製することにより、所望の平均粒径を有するホウ素含有ニオブ粉を得ることができる。また、このようにして得られたホウ素含有ニオブ粉に平均粒径  $5\text{ }\mu\text{m}$  以下のニオブ粉を混合してホウ素含有量を調整してもよい。このニオブ粉は、例えば、フッ化ニオブ酸カリウムのナトリウム還元物の粉碎による方法、ニオブインゴットの水素化物の粉碎及び脱水素による方法、酸化ニオブの水素、炭素、マグネシウム、アルミニウムの少なくとも1種を使用した還元による方法、ハロゲン化ニオブの水素還元による方法等によって得ることができる。

このようにして得られたホウ素含有ニオブ粉の漏れ電流値を更に改善するために、ホウ素含有ニオブ粉の一部を窒化、炭化、硫化、及び更なるホウ化により表面処理をしてもよい。窒化、炭化、硫化、ホウ化による表面処理を行って得られた、ホウ素含有ニオブの窒化物、ホウ素含有ニオブの炭化物、ホウ素含有ニオブの硫化物、ホウ素含有ニオブのホウ化物はいずれを含有しても良く、また、これらの2種、3種、4種の組み合わせであってもよい。

その結合量、すなわち窒素、炭素、ホウ素、硫黄の含有量の総和は、ホウ素含有ニオブ粉の形状にもよって変わるが、平均粒径  $0.05\text{ }\mu\text{m}$  ～  $5\text{ }\mu\text{m}$  程度の粉で、 $0\text{ ppm}$  より多く  $200,000\text{ ppm}$  以下、好ましくは  $50\text{ ppm}$  ～  $100,000\text{ ppm}$ 、さらに好ましくは、 $200\text{ ppm}$  ～  $20,000\text{ ppm}$  である。 $200,000\text{ ppm}$  を超えると容量特性が悪化し、コンデンサとして適さない。

ホウ素含有ニオブ粉の窒化は、液体窒化、イオン窒化、ガス窒化などのうちの何れか、あるいはそれらを組み合わせた方法で実施することができる。窒素ガス雰囲気によるガス窒化は、装置が簡便で操作が容易なため好ましい。例えば、窒素ガス雰囲気によるガス窒化の方法は、前記ホウ素含有ニオブ粉を窒素雰囲気中に放置することにより達成される。窒化する雰囲気の種類は、 $2000^{\circ}\text{C}$  以下、放置時間は  $100$  時間以内で目的とする窒化量のホウ素含有ニオブ粉が得られる。また、より高温で処理することにより処理時間を短縮で



きる。

ホウ素含有ニオブ粉の炭化の方法は、ガス炭化、固相炭化、液体炭化のいずれであってもよい。例えば、ホウ素含有ニオブ粉を炭素材やメタンなどの炭素を有する有機物などの炭素源とともに、減圧下、2000℃以下で1分～1  
5 00時間放置しておけばよい。

ホウ素含有ニオブ粉の硫化の方法は、ガス硫化、イオン硫化、固相硫化いずれであってもよい。例えば、硫黄ガス雰囲気によるガス硫化の方法は、前記ホウ素含有ニオブ粉を硫黄雰囲気中に放置することにより達成される。硫化する雰囲気の温度は、2000℃以下、放置時間は100時間以内で目的とする硫化量のホウ素含有ニオブ粉が得られる。また、より高温で処理することにより処理時間を短縮できる。  
10

ホウ素含有ニオブ粉のホウ化の方法は、ガスホウ化、固相ホウ化いずれであってもよい。例えば、ホウ素含有ニオブ粉をホウ素ペレットやトリフルオロホウ素などのハロゲン化ホウ素のホウ素源とともに、減圧下、2000℃以下  
15 で1分～100時間放置しておけばよい。

本発明のコンデンサ用ホウ素含有ニオブ粉は、前述したホウ素含有ニオブ粉を適当な形状に造粒した後使用してもよいし、造粒後に未造粒のニオブ粉を適量混合して使用してもよい。

造粒の方法として、例えば、未造粒のホウ素含有ニオブ粉を高真空下に放置し適当な温度に加熱した後解砕する方法、樟腦、ポリアクリル酸、ポリメチルアクリル酸エステル、ポリビニルアルコールなどの適当なバインダーとアセトン、アルコール類、酢酸エステル類、水などの溶媒と未造粒のホウ素含有ニオブ粉を混合した後解砕する方法等があげられる。  
20

このようにして造粒したホウ素含有ニオブ粉は、焼結体を製造する際の加圧成形性を向上させる。この場合の造粒粉の平均粒径は、10  $\mu\text{m}$ ～500  $\mu\text{m}$ が好ましい。造粒粉の平均粒径が10  $\mu\text{m}$ 以下では部分的にブロッキン  
25

グを起こし、金型への流動性が悪くなる。500  $\mu\text{m}$ を超えると加圧成形後の成形体が欠けやすい。さらに、加圧成形体を焼結した後、コンデンサを製造する際の陰極剤の含浸がし易いことから、造粒粉の平均粒径は30  $\mu\text{m}$ ～250  $\mu\text{m}$ が特に好ましい。

- 5      本発明のコンデンサ用ホウ素含有ニオブ焼結体は、前述したホウ素含有ニオブ粉あるいは造粒したホウ素含有ニオブ粉を焼結して製造する。焼結体の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、ホウ素含有ニオブ粉を所定の形状に加圧成形した後に $10^{-5} \sim 10^2 \text{ Pa}$ で1分～10時間、500℃～2000℃、好ましくは900℃～1500℃、さらに好ましくは900℃～  
10   1300℃の範囲で加熱して得られる。

### (3) 第3群のニオブ粉及び焼結体の発明

- 第3群の発明では、コンデンサ特性を満足し得るニオブ粉原料として、セリウム、ネオジム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、  
15   銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素、ビスマスからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含むニオブ粉を使用する。セリウム、ネオジム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素、ビスマスは、ニオブと合金を形成し得る元素であり、中でもレニウム、ネオジム、亜鉛、砒素、リン、ゲ  
20   ルマニウム、スズからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含むニオブ粉を用いるとさらに好ましい。また、レニウム、ネオジム、亜鉛、からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含むニオブ粉を用いることがさらに好ましい。

- 本発明の1つの形態として、レニウム含有ニオブ粉に、例えば、セリウム、  
25   ネオジム、チタン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素、ビスマスの少なくとも1種の元素が含有

されているニオブ粉を挙げることができる。本発明において、前記元素の総含有量は、ニオブ粉中10モル%以下、好ましくは0.01モル%～10モル%、さらに好ましくは0.1モル%～7モル%がよい。

前記元素の総含有量が0.01モル%より低すぎると、後述の電解酸化において形成する誘電体皮膜中の酸素がニオブ金属側に拡散しやすい性質を抑制することができず、結果として電解酸化皮膜（誘電体皮膜）の安定性を保つことが不可能となり、LCを低下させる効果が得られにくい。また、前記元素の総含有量が10モル%を超えると、ニオブ粉中のニオブ自身の含有量が減少し、結果的にコンデンサとしての容量が低下する。

したがって、前記セリウム、ネオジム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素、ビスマスからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の総含有量は、0.01～10モル%が好ましい。

また、漏れ電流値をより小さくする為には、前記元素含有量をニオブ粉中7モル%以下、さらには0.1～7モル%が特に好ましい。

本発明の前記ニオブ粉の平均粒径は、粉体の比表面積を大きくする為に5 $\mu$ m以下、さらには4 $\mu$ m以下であることが好ましい。また、本発明の前記ニオブ粉の平均粒径は、0.05 $\mu$ m以上で4 $\mu$ m以下がよい。この理由は前記(1)群のニオブ粉について説明した通りである。

本発明においては、焼結体を作製するニオブ粉原料に、セリウム、ネオジム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素、ビスマスからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含んだニオブ粉を使用することにより、コンデンサの前記両特性を満足するコンデンサ、あるいは該コンデンサ特性を与えるニオブ焼結体を提供することができる。

本発明者らが一例として作製したレニウム含有ニオブ粉（粉碎法で製造し

たもの)の平均粒径(D50 ;  $\mu\text{m}$ )と比表面積(S ;  $\text{m}^2/\text{g}$ )を以下の表3に示す。

表 3

| 平均粒径(D50)<br>( $\mu\text{m}$ ) | 比表面積(S)<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |
|--------------------------------|--------------------------------------|
| 4.9                            | 0.63                                 |
| 2.0                            | 1.3                                  |
| 0.9                            | 2.6                                  |
| 0.5                            | 4.9                                  |
| 0.2                            | 11.0                                 |
| 0.1                            | 20.7                                 |
| 0.05                           | 38.4                                 |

上記表3の平均粒径(D50 ;  $\mu\text{m}$ )は、粒度分布測定器(マイクロトラック社製、商品名「マイクロトラック」)を用いて測定した値であり(D50値とは、累積質量%が50質量%に相当する粒径値を表す。)、比表面積はBET法で測定した値である。

セリウム、ネオジウム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素、ビスマスからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含有したニオブ粉の平均粒径が5  $\mu\text{m}$ を超えると大きなコンデンサ容量を達成できない。また、平均粒径を0.05  $\mu\text{m}$ 未満にすると、該粉体から焼結体を作製した場合、細孔径が小さく、また閉鎖孔が多くなり、後述する陰極剤の含浸が難しくなる傾向にある。そのため、結果としてコンデンサ容量を大きくすることが難しく、コンデンサ用ニオブ焼結体として余り適さない。

以上の点から、本発明においては、好ましくはニオブ粉として0.05  $\mu\text{m}$ 以上で5  $\mu\text{m}$ 以下のものを使用することで大きなコンデンサ容量を達成することができる。

本発明のニオブ粉は、少なくとも  $0.5\text{m}^2/\text{g}$  のBET比表面積を有する

粉体が好ましく、さらに少なくとも  $1\text{ m}^2/\text{g}$  の BET 比表面積を有する粉体が好ましく、さらにまた、少なくとも  $2\text{ m}^2/\text{g}$  の BET 比表面積を有する粉体が好ましい。また、本発明のニオブ粉は、 $0.5\sim 40\text{ m}^2/\text{g}$  の BET 比表面積を有する粉体が好ましく、さらに  $1\sim 20\text{ m}^2/\text{g}$  の BET 比表面積を有する粉体が好ましく、特に  $1\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$  の BET 比表面積を有する粉体が好ましい。

一方、誘電率 ( $\epsilon$ ) に関しては、ニオブはタンタルに比べて約 2 倍大きいことが知られているが、セリウム、ネオジム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素、ビスマスがコンデンサ特性の弁金属であるかは知られていない。従って、前記、セリウム、ネオジム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素、ビスマスからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素をニオブに含有させることにより、該元素含有ニオブ粉の  $\epsilon$  が大きくなるかは定かではない。

本発明者らが検討したところ、前記ニオブ粉の平均粒径を細かくして、高容量の焼結体を作製した時でも、このようなセリウム、ネオジム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素、ビスマスの少なくとも 1 種の元素がニオブに含有されていれば LC 値が特異的に大きくなることはなかった。

このような結果が得られる理由は次のように推定される。

ニオブは、タンタルと比較して、酸素元素との結合力が大きいため、電解酸化皮膜（誘電体皮膜）中の酸素が内部のニオブ金属側に拡散しやすいが、本発明における焼結体は、ニオブの一部が、セリウム、ネオジム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素、ビスマスの少なくとも 1 種の元素と結合しているために、電解酸化皮膜中の酸素が内部のニオブ金属と結合しにくくなり、金

属側への酸素の拡散が抑制される。その結果、電解酸化皮膜の安定性を保つことが可能となり、粒径が細かく高容量のコンデンサにおいてもLCを低下させ、ばらつきを小さくする効果が得られるものと推定される。

以下、主としてレニウムを例に挙げて本発明を説明するが、本発明はこれ  
5 に限定されず、以下の内容は、セリウム、ネオジム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素及びビスマスからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の場合にも適用される。

焼結体を作製するために用いられるレニウム含有ニオブ粉は、前述したよ  
10 うに平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ 以上で $4\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

このような平均粒径を有するレニウム含有ニオブ粉は、たとえばニオブー  
レニウム合金インゴット、ペレット、粉などの水素化物の粉碎及び脱水素に  
よる方法によって得ることができる。また、ニオブインゴット、ペレット、  
粉の水素化物の粉碎及び脱水素、あるいはフッ化ニオブ酸カリウムのナトリ  
15 ウム還元物の粉碎、あるいは酸化ニオブの水素、炭素、マグネシウム、アルミニウム等の少なくとも1種を使用して還元した還元物の粉碎などの方法によ  
って造られたニオブ粉にレニウム粉体、レニウムの酸化物、硫化物、硫酸  
塩、ハロゲン化塩、硝酸塩、有機酸塩、錯塩などを混合する方法、酸化ニオブ  
と酸化レニウムの混合物のマグネシウム還元による方法等によっても得  
20 ることができる。

また、レニウム、亜鉛、ゲルマニウムを含むニオブ粉は、たとえばニオブ  
ーレニウムー亜鉛ーゲルマニウム合金インゴット、ペレット、粉末などの水  
素化物の粉碎及び脱水素による方法によって得ることができる。また、ニオブ  
インゴット、ペレット、粉の水素化物の粉碎及び脱水素、あるいはフッ化  
25 ニオブ酸カリウムのナトリウム還元物の粉碎、あるいは酸化ニオブの水素、炭素、マグネシウム、アルミニウム等の少なくとも1種を使用して還元した

還元物の粉碎などの方法によって造られたニオブ粉にレニウム粉体、亜鉛粉体、ゲルマニウム粉体やレニウム、亜鉛、ゲルマニウムの酸化物、硫化物、硫酸塩、ハロゲン化塩、硝酸塩、有機酸塩などを混合する方法、酸化ニオブ、酸化レニウム、酸化亜鉛、酸化ゲルマニウムの混合物のマグネシウム還元による方法等によっても得ることができる。

たとえば、ニオブ-レニウム合金インゴットの水素化物の粉碎及び脱水素から得る方法の場合、ニオブ-レニウム合金の水素化量と粉碎時間、粉碎装置などを調製することにより、所望の平均粒径を有するレニウム含有ニオブ粉を得ることができる。

また、このようにして得られたレニウム含有ニオブ粉に平均粒径  $5\text{ }\mu\text{m}$  以下のニオブ粉を混合してレニウム含有量を調整してもよい。このニオブ粉は、たとえば、フッ化ニオブ酸カリウムのナトリウム還元物の粉碎による方法、ニオブインゴットの水素化物の粉碎及び脱水素による方法、酸化ニオブの水素、炭素、マグネシウム、アルミニウムの少なくとも1種を使用した還元による方法、ハロゲン化ニオブの水素還元による方法等によって得ることができる。このようにして得られたレニウム含有ニオブ粉の漏れ電流値を更に改善するために、レニウム含有ニオブ粉の一部を窒化、ホウ化、炭化、および硫化による表面処理をしてもよい。窒化、ホウ化、炭化、硫化による表面処理を行って得られた、レニウム含有ニオブの窒化物、レニウム含有ニオブのホウ化物、レニウム含有ニオブの炭化物、レニウム含有ニオブの硫化物、はいずれを含有しても良く、また、これらの2種、3種、4種の組み合わせであってもよい。

その結合量、すなわち、窒素、ホウ素、炭素、硫黄の含有量の総和は、レニウム含有ニオブ粉の形状にもよって変わるが、平均粒径  $0.05\text{ }\mu\text{m}$  ~  $5\text{ }\mu\text{m}$  程度の粉で、 $0\text{ ppm}$  より多く  $200,000\text{ ppm}$  以下、好ましくは  $50\text{ ppm}$  ~  $100,000\text{ ppm}$ 、さらに好ましくは、 $200\text{ ppm}$  ~  $20,000\text{ ppm}$  である。

200,000 ppmを超えると容量特性が悪化し、コンデンサとして適さない。

レニウム含有ニオブ粉の窒化方法は、液体窒化、イオン窒化、ガス窒化などのうち、何れかあるいは、それらの組み合わせた方法で実施することができる。窒素ガス雰囲気によるガス窒化は、装置が簡便で操作が容易なため好ましい。たとえば、窒素ガス雰囲気によるガス窒化の方法は、前記レニウム含有ニオブ粉を窒素雰囲気中に放置することにより達成される。窒化する雰囲気の温度は、2000℃以下、放置時間は100時間以内で目的とする窒化量のレニウム含有ニオブ粉が得られる。また、より高温で処理することにより処理時間を短縮できる。

10 レニウム含有ニオブ粉のホウ化方法は、ガスホウ化、固相ホウ化いずれであってもよい。たとえば、ホウ素含有ニオブ粉をホウ素ペレットやトリフルオロホウ素などのハロゲン化ホウ素のホウ素源とともに、減圧下、2000℃以下で1分～100時間放置しておけばよい。

15 レニウム含有ニオブ粉の炭化は、ガス炭化、固相炭化、液体炭化いずれであってもよい。たとえば、レニウム含有ニオブ粉を炭素材やメタンなどの炭素を有する有機物などの炭素源とともに、減圧下、2000℃以下で1分～100時間放置しておけばよい。

20 レニウム含有ニオブ粉の硫化方法は、ガス硫化、イオン硫化、固相硫化いずれであってもよい。たとえば、硫黄ガス雰囲気によるガス硫化の方法は、前記レニウム含有ニオブ粉を硫黄雰囲気中に放置することにより達成される。硫化する雰囲気の温度は、2000℃以下、放置時間は100時間以内で目的とする硫化量のレニウム含有ニオブ粉が得られる。また、より高温で処理することにより処理時間を短縮できる。

25 本発明のコンデンサ用レニウム含有ニオブ粉は、前述したレニウム含有ニオブ粉を適当な形状に造粒した後、使用してもよいし、造粒後に未造粒のニオブ粉を適量混合して使用してもよい。



造粒の方法として、例えば、未造粒のレニウム含有ニオブ粉を高真空下に  
放置し適当な温度に加熱した後解砕する方法、樟脳、ポリアクリル酸、ポリ  
メチルアクリル酸エステル、ポリビニルアルコールなどの適当なバインダー  
とアセトン、アルコール類、酢酸エステル類、水などの溶媒と未造粒、ある  
5 いは造粒したレニウム含有ニオブ粉を混合した後解砕する方法等があげられ  
る。

このようにして造粒したレニウム含有ニオブ粉は、焼結体を製造する際の  
加圧成形性を向上させる。この場合、造粒粉の平均粒径は、 $10\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$   
0  $\mu\text{m}$ が好ましい。造粒粉の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下では部分的にブロッキ  
10 ングを起こし、金型への流動性が悪くなる。 $500\mu\text{m}$ 以上では加圧成形後  
の成形体が欠けやすい。さらに、加圧成形体を焼結した後、コンデンサを製  
造する際の陰極剤の含浸がし易いことから、造粒粉の平均粒径は、 $30\mu\text{m}$   
～ $250\mu\text{m}$ が特に好ましい。

本発明のコンデンサ用レニウム含有ニオブ焼結体は、前述したレニウム含  
15 有ニオブ粉あるいは造粒したレニウム含有ニオブ粉を焼結して製造する。焼  
結体の製造方法は特に限定されるものではないが、たとえば、レニウム含有  
ニオブ粉を所定の形状に加圧成形した後に $10^{-5} \sim 10^2\text{Pa}$ （パスカル）  
で1分～10時間、 $500^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $900^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 、さら  
に好ましくは $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ の範囲で加熱して得られる。

20

#### (4) 第4群のニオブ粉及び焼結体の発明

第4群の発明では、コンデンサ特性を満足し得るニオブ粉原料として、ル  
ビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジ  
ウム、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、サマリウム、ユーロビウム、  
25 ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツ  
リウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウ

ム、イリジウム、白金、金、カドミウム、水銀、鉛、セレン及びテルルからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含むニオブ粉を使用する。

ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、カドミウム、水銀、鉛、セレン及びテルルは、ニオブと合金を形成し得る元素であり、中でもランタン、イットリウム、エルビウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含むニオブ粉を用いるとさらに好ましい。また、ランタン及びイットリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含むニオブ粉を用いることがさらに望ましい。

本発明の1つの形態として、ランタン含有ニオブ粉に、例えば、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、プラセオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、カドミウム、水銀、鉛、硫黄、セレン及びテルルの少なくとも1種の元素が含有されているニオブ粉を挙げることができる。本発明において、前記元素の総含有量は、ニオブ粉中10モル%以下、好ましくは0.01モル%~10モル%、さらに好ましくは0.1モル%~7モル%がよい。

前記元素の総含有量が0.01モル%より低いと、後述の電解酸化において形成する誘電体皮膜中の酸素がニオブ金属側に拡散しやすい性質を抑制することができず、結果として電解酸化皮膜（誘電体皮膜）の安定性を保つことが不可能となり、LCを低下させる効果が得られにくい。また、前記元素の総含有量が10モル%を超えると、ニオブ粉中のニオブ自身の含有量が減少

し、結果的にコンデンサとしての容量が低下する。

したがって、前記、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、カドミウム、水銀、鉛、硫黄、セレン及びテルルからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の総含有量は、0.01～10モル%が好ましい。

また、漏れ電流値をより小さくするためには、前記元素含有量をニオブ粉中7モル%以下、さらには0.1～7モル%が特に好ましい。

本発明のニオブ粉の平均粒径は、粉体の比表面積を大きくするために5 $\mu$ m以下が好ましく、4 $\mu$ m以下がより好ましい。さらには、前記ニオブ粉は平均粒径0.05 $\mu$ m以上で4 $\mu$ m以下のものが特に好ましい。この理由は前記(1)群のニオブ粉について説明した通りである。

本発明においては、焼結体を作製するニオブ原料に、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、カドミウム、水銀、鉛、セレン及びテルルからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含んだニオブ粉を使用することにより、コンデンサの前記両特性を満足するコンデンサ、あるいは該コンデンサ特性を与えるニオブ焼結体を提供することができる。

本発明者らが一例として作製したランタン含有ニオブ粉（粉砕法で製造したもの）の平均粒径（D<sub>50</sub>； $\mu$ m）と比表面積（S；m<sup>2</sup>/g）を以下の表4に示す。

表 4

| 平均粒径(D50)<br>( $\mu\text{m}$ ) | 比表面積(S)<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |
|--------------------------------|--------------------------------------|
| 5.1                            | 0.61                                 |
| 1.9                            | 1.4                                  |
| 0.9                            | 2.5                                  |
| 0.5                            | 5.1                                  |
| 0.2                            | 11.1                                 |
| 0.1                            | 20.8                                 |
| 0.05                           | 38.7                                 |

上記表4の平均粒径(D50;  $\mu\text{m}$ )は、粒度分布測定器(マイクロトラック社製、商品名「マイクロトラック」)を用いて測定した値であり(D50値とは、累積質量%が50質量%に相当する粒径値を表す。)、比表面積はBET法で測定した値である。

ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、カドミウム、水銀、鉛、セレン及びテルルからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含有したニオブ粉の平均粒径が5  $\mu\text{m}$ を超えると大きなコンデンサ容量を達成できない。また、平均粒径を0.05  $\mu\text{m}$ 未満にすると、該粉体から焼結体を作製した場合、細孔径が小さく、また閉鎖孔が多くなり、後述する陰極剤の含浸が難しくなる傾向にある。そのため、結果としてコンデンサ容量を大きくすることが難しく、コンデンサ用ニオブ焼結体として余り適さない。

以上の点から、本発明においては、好ましくはニオブ粉として0.05  $\mu\text{m}$ 以上で5  $\mu\text{m}$ 以下のものを使用することで大きなコンデンサ容量を達成することができる。

本発明のニオブ粉は、少なくとも0.5  $\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する

粉体が好ましく、さらに少なくとも  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  の BET 比表面積を有する粉体が好ましく、さらにまた、少なくとも  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  の BET 比表面積を有する粉体が好ましい。また、本発明のニオブ粉は、 $0.5 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$  の BET 比表面積を有する粉体が好ましく、さらに  $1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$  の BET 比表面積を有する粉体が好ましく、特に  $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$  の BET 比表面積を有する粉体が好ましい。

一方、誘電率 ( $\epsilon$ ) に関しては、ニオブはタンタルに比べて約 2 倍大きいことが知られているが、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、カドミウム、水銀、鉛、セレン及びテルルがコンデンサ特性の弁金属であるかは知られていない。したがって、前記、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、カドミウム、水銀、鉛、硫黄、セレン及びテルルからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素をニオブに含有させることにより、該元素含有ニオブ粉の  $\epsilon$  が大きくなるかは知られていない。

本発明者らが検討したところ、前記ニオブ粉の平均粒径を細かくして、高容量の焼結体を作製した時でも、このような、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、

ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、カドミウム、水銀、鉛、セレン及びテルルの少なくとも1種の元素がニオブに含有されていればLC値が特異的に大きくなることはなかった。

このような結果が得られる理由は次のように推定される。

- 5      ニオブは、タンタルと比較して、酸素元素との結合力が大きいので、電解酸化皮膜（誘電体皮膜）中の酸素が内部のニオブ金属側に拡散しやすいが、本発明における焼結体は、ニオブの一部が、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、
- 10      ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、カドミウム、水銀、鉛、セレン及びテルルの少なくとも1種の元素と結合しているために、電解酸化皮膜中の酸素が内部のニオブ金属と結合しにくくなり、金属側への酸素の拡散が抑制される。その結果、電解酸化皮膜の安定性を保つことが可能となり、粒径が細かく高容量のコンデンサにおいてもLC
- 15      を低下させ、ばらつきを小さくする効果が得られるものと推定される。

以下、主としてランタンを例に挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されず、以下の内容は、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、カドミウム、水銀、鉛、セレン及びテルルからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の場合にも適用される。

20

- 25      焼結体を作製するために用いられるランタン含有ニオブ粉は、前述したように平均粒径が0.05  $\mu$ m以上で4  $\mu$ m以下が特に好ましい。

このような平均粒径を有するランタン含有ニオブ粉は、例えばニオブーランタン合金インゴット、ペレット、粉などの水素化物の粉碎及び脱水素による方法によって得ることができる。また、ニオブインゴット、ペレット、粉の水素化物の粉碎及び脱水素、あるいはフッ化ニオブ酸カリウムのナトリウム還元物の粉碎、あるいは酸化ニオブの水素、炭素、マグネシウム、アルミニウム等の少なくとも1種を使用して還元した還元物の粉碎などの方法によって造られたニオブ粉にランタン粉体、ランタンの水素化物、酸化物、硫化物、硫酸塩、ハロゲン化塩、硝酸塩、有機酸塩、錯塩などを混合する方法、酸化ニオブと酸化ランタンの混合物のマグネシウム還元による方法等によっても得ることができる。

また、ランタン、ハフニウム、イリジウムを含むニオブ粉は、例えばニオブーランタンーハフニウムーイリジウム合金インゴット、ペレット、粉末などの水素化物の粉碎及び脱水素による方法によって得ることができる。また、ニオブインゴット、ペレット、粉の水素化物の粉碎及び脱水素、あるいはフッ化ニオブ酸カリウムのナトリウム還元物の粉碎、あるいは酸化ニオブの水素、炭素、マグネシウム、アルミニウム等の少なくとも1種を使用して還元した還元物の粉碎などの方法によって造られたニオブ粉にランタン粉体、ハフニウム粉体、イリジウム粉体やランタン、ハフニウム、イリジウムの水素化物、酸化物、硫化物、硫酸塩、ハロゲン化塩、硝酸塩、有機酸塩などを混合する方法、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化ハフニウム、酸化イリジウムの混合物のマグネシウム還元による方法等によっても得ることができる。

例えば、ニオブーランタン合金インゴットの水素化物の粉碎及び脱水素から得る方法の場合、ニオブーランタン合金の水素化量と粉碎時間、粉碎装置などを調製することにより、所望の平均粒径を有するランタン含有ニオブ粉を得ることができる。

この様にして得たランタン含有ニオブ粉の原料として通常用いられるニオ

ブインゴットの、前述した元素（ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、  
5 ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、カドミウム、水銀、鉛、セレン及びテルル）以外の金属元素及びタンタルの含有量は、1000 p p m以下であり、また、酸素の含有量は 3000～60,000 p p mであった。

このことは、前述した元素（ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオ  
10 ジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、カドミウム、水銀、鉛、セレン及びテルル）からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含むニオブ粉でも同様な値となった。

15 また、このようにして得られたランタン含有ニオブ粉に平均粒径 5  $\mu$  m 以下のニオブ粉を混合してランタン含有量を調整してもよい。このニオブ粉は、例えば、フッ化ニオブ酸カリウムのナトリウム還元物の粉碎による方法、ニオブインゴットの水素化物の粉碎及び脱水素による方法、酸化ニオブの水素、炭素、マグネシウム、アルミニウムの少なくとも1種を使用した還元による  
20 方法、ハロゲン化ニオブの水素還元による方法等によって得ることができる。

本発明のコンデンサ用ランタン含有ニオブ粉は、前述したランタン含有ニオブ粉を適当な形状に造粒した後、使用してもよいし、造粒後に未造粒のニオブ粉を適量混合して使用してもよい。

造粒の方法として、例えば、未造粒のランタン含有ニオブ粉を高減圧下に  
25 放置し適当な温度に加熱した後解砕する方法、樟脳、ポリアクリル酸、ポリメチルアクリル酸エステル、ポリビニルアルコールなどの適当なバインダー



とアセトン、アルコール類、酢酸エステル類、水などの溶媒と未造粒、あるいは造粒したランタン含有ニオブ粉を混合した後解砕する方法、樟腦、ポリ  
5 アクリル酸、ポリメチルアクリル酸エステル、ポリビニルアルコールなどの  
適当なバインダーとアセトン、アルコール類、酢酸エステル類、水などの溶  
媒と未造粒、あるいは造粒したランタン含有ニオブ粉を混合したのち高減圧  
10 下焼結し、添加したバインダーと溶媒を蒸発、昇華または熱分解し気体にす  
ることにより除去したのち焼結したランタン含有ニオブ塊を解砕する方法、  
酸化バリウム、酸化マグネシウムなどとアセトン、アルコール類、酢酸エス  
テル類、水などの溶媒と未造粒、あるいは造粒したランタン含有ニオブ粉を  
15 混合したのち高減圧下焼結し、解砕した後、硝酸、塩酸などの酸溶液やキレ  
ート剤を含む溶液で溶解することにより除去する方法等が挙げられる。

このようにして造粒したランタン含有ニオブ粉は、焼結体を製造する際の  
加圧成形性を向上させる。この場合、造粒粉の平均粒径は、 $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$   
20  $0\mu\text{m}$ が好ましい。造粒粉の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下では部分的にブロッキ  
ングを起こし、金型への流動性が悪くなる。 $500\mu\text{m}$ 以上では加圧成形後  
15 の成形体が欠けやすい。さらに、加圧成形体を焼結した後、コンデンサを製  
造する際の陰極剤の含浸がしやすいことから、造粒粉の平均粒径は、 $30\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ が特に好ましい。

本発明のコンデンサ用ランタン含有ニオブ焼結体は、前述したランタン含  
20 有ニオブ粉あるいは造粒したランタン含有ニオブ粉を焼結して製造する。焼  
結体の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、ランタン含有ニ  
オブ粉を所定の形状に加圧成形した後に $10^{-5}\sim 10^2\text{Pa}$ （パスカル）で  
1分～10時間、 $500^{\circ}\text{C}\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $900^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 、さらに  
好ましくは $900^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の範囲で加熱して得られる。

25 このようにして得られたランタン含有ニオブ粉、造粒粉、焼結体の漏れ電  
流値をさらに改善するために、ランタン含有ニオブ粉、造粒粉、焼結体の一

部を窒化、ホウ化、炭化、硫化、または複数のこれらによる処理をしてもよい。

得られたランタン含有ニオブの窒化物、ランタン含有ニオブのホウ化物、ランタン含有ニオブの炭化物、ランタン含有ニオブの硫化物、はいずれを含有してもよく、また、これらの2種以上の組み合わせであってもよい。

その結合量、すなわち、窒素、ホウ素、炭素、硫黄の含有量の総和は、ランタン含有ニオブ粉の形状にもよって変わるが、平均粒径  $0.05\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$  程度の粉で、 $0\text{ppm}$ より多く  $200,000\text{ppm}$ 以下、好ましくは  $50\text{ppm}\sim 100,000\text{ppm}$ 、さらに好ましくは、 $200\text{ppm}\sim 20,000\text{ppm}$ である。

200,000ppmを超えると容量特性が悪化し、コンデンサとして適さない。

ランタン含有ニオブ粉、造粒粉、焼結体の窒化方法は、液体窒化、イオン窒化、ガス窒化などのうち、何れかあるいは、それらの組み合わせた方法で実施することができる。窒素ガス雰囲気によるガス窒化は、装置が簡便で操作が容易なため好ましい。例えば、窒素ガス雰囲気によるガス窒化の方法は、

前記ランタン含有ニオブ粉、造粒粉、焼結体を窒素雰囲気中に放置することにより達成される。窒化する雰囲気の種類は、 $2000^{\circ}\text{C}$ 以下、放置時間は100時間以内で目的とする窒化量のランタン含有ニオブ粉、造粒粉、焼結体が得られる。また、より高温で処理することにより処理時間を短縮できる。

ランタン含有ニオブ粉、造粒粉、焼結体のホウ化方法は、ガスホウ化、固相ホウ化いずれであってもよい。例えば、ランタン含有ニオブ粉、造粒粉、焼結体をホウ素ペレットやトリフルオロホウ素などのハロゲン化ホウ素のホウ素源と共に、減圧下、 $2000^{\circ}\text{C}$ 以下で1分～100時間程度、放置しておけばよい。

ランタン含有ニオブ粉、造粒粉、焼結体の炭化は、ガス炭化、固相炭化、液体炭化いずれであってもよい。例えば、ランタン含有ニオブ粉、造粒粉、焼結体を炭素材やメタンなどの炭素を有する有機物などの炭素源とともに、

減圧下、2000℃以下で1分～100時間程度放置しておけばよい。

ランタン含有ニオブ粉、造粒粉、焼結体の硫化方法は、ガス硫化、イオン硫化、固相硫化いずれであってもよい。例えば、硫黄ガス雰囲気によるガス硫化の方法は、前記ランタン含有ニオブ粉、造粒粉、焼結体を硫黄雰囲気中  
5 に放置することにより達成される。硫化する雰囲気温度は、2000℃以下、  
放置時間は100時間以内で目的とする硫化量のニオブ粉、造粒粉、焼結体  
が得られる。また、より高温で処理することにより処理時間を短縮できる。

#### (5) コンデンサ素子

10 次に、コンデンサ素子の製造について説明する。

例えば、ニオブまたはタンタルなどの弁作用金属からなる、適当な形状及び長さを有するリードワイヤーを用意し、これを前述したニオブ粉の加圧成形時にリードワイヤーの一部が成形体の内部に挿入させるように一体成形して、リードワイヤーを前記焼結体の引き出しリードとなるように組み立て設  
15 計する。

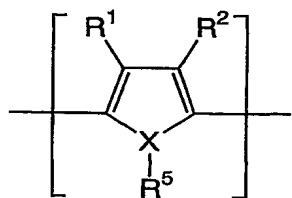
前述した焼結体を一方の電極とし、他方の電極の間に介在した誘電体とからコンデンサを製造することができる。ここでコンデンサの誘電体として、酸化ニオブを主体とする誘電体が好ましく挙げられる。酸化ニオブを主体とする誘電体は、例えば、一方の電極であるランタン含有ニオブ焼結体を電解  
20 液中で電解酸化（「電解化成」あるいは「化成」と記載することもある）することによって得られる。ランタン含有ニオブ電極を電解液中で化成するには、通常プロトン酸水溶液、例えば、0.1%リン酸水溶液、硫酸水溶液または1%の酢酸水溶液、アジピン酸水溶液等を用いて行われる。ランタン含有  
ニオブ電極を電解液中で化成して酸化ニオブ誘電体を得る場合、本発明の  
25 ンデンサは、電解コンデンサとなりランタン含有ニオブ電極が陽極となる。

本発明のコンデンサにおいて、ニオブ焼結体の他方の電極（対極）は格別

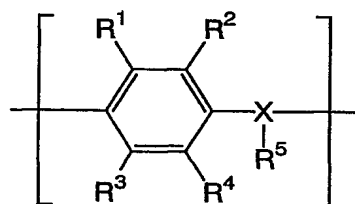
限定されるものではなく、例えば、アルミ電解コンデンサ業界で公知である電解液、有機半導体及び無機半導体から選ばれた少なくとも1種の材料（化合物）が使用できる。

電解液の具体例としては、イソブチルトリプロピルアンモニウムボロテトラフルオライド電解質を5質量%溶解したジメチルホルムアミドとエチレングリコールの混合溶液、テトラエチルアンモニウムボロテトラフルオライドを7質量%溶解したプロピレンカーボネートとエチレングリコールの混合溶液などが挙げられる。

有機半導体の具体例としては、ベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、あるいは下記一般式（1）または一般式（2）で表される繰り返し単位を含む導電性高分子が挙げられる。



(1)



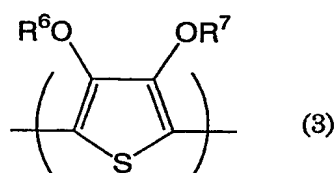
(2)

式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1乃至10の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基あるいはアルキルエステル基、またはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、 $CF_3$ 基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれた一価基を表わす。 $R^1$ と $R^2$ 及び $R^3$ と $R^4$ の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよい。前記環状結合鎖には、カルボニル、

エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意の位置に含んでもよい。Xは酸素、硫黄または窒素原子を表し、R<sup>5</sup>はXが窒素原子の時のみ存在して、独立して水素または炭素数1乃至10の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基を表す。

- 5 さらに、本発明においては前記一般式(1)または一般式(2)のR<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は、好ましくは、それぞれ独立して水素原子、炭素数1乃至6の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基またはアルコキシ基を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は互いに結合して環状になっていてもよい。

- さらに、本発明においては、前記一般式(1)で表される繰り返し単位を含む導電性高分子は、好ましくは下記一般式(3)で示される構造単位を繰り返す単位として含む導電性高分子が挙げられる。



- 式中、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は、各々独立して水素原子、炭素数1乃至6の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素原子を含む少なくとも1つ以上の5~7員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。

- このような化学構造を含む導電性高分子は、荷電されており、ドーパントがドーパされる。ドーパントには公知のドーパントが制限なく使用できる。

無機半導体の具体例としては、二酸化鉛または二酸化マンガンを主成分とする無機半導体、四三酸化鉄からなる無機半導体などが挙げられる。このような半導体は単独でも、または2種以上組み合わせて使用してもよい。

一般式（１）または一般式（２）で表される繰り返し単位を含む重合体としては、例えば、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、及びこれらの置換誘導体や共重合体などが挙げられる。中でもポリピ  
5   ロール、ポリチオフェン及びこれらの置換誘導体（例えばポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）等）が好ましい。

上記有機半導体及び無機半導体として、電導度  $10^{-2} \text{ S/cm} \sim 10^3 \text{ S/cm}$  の範囲のものを使用すると、作製したコンデンサのインピーダンス値がより小さくなり高周波での容量をさらに一層大きくすることができる。

10   前記導電性高分子層を製造する方法としては、例えばアニリン、チオフェン、フラン、ピロール、メチルピロールまたはこれらの置換誘導体の重合性化合物を、脱水素的２電子酸化の酸化反応を充分行わせ得る酸化剤の作用で重合する方法が採用される。重合性化合物（モノマー）からの重合反応は、例えばモノマーの気相重合、溶液重合等があり、誘電体を有するニオブ焼結  
15   体の表面に形成される。導電性高分子が溶液塗布可能な有機溶媒可溶性のポリマーの場合には、表面に塗布して形成する方法が採用される。

溶液重合による好ましい製造方法の１つとして、誘電体層を形成したニオブ焼結体を、酸化剤を含む溶液（溶液１）に浸漬し、次いでモノマー及びドーパントを含む溶液（溶液２）に浸漬して重合し、該表面に導電性高分子層  
20   を形成得する方法が例示される。また、前記焼結体を、溶液２に浸漬した後で溶液１に浸漬してもよい。また、前記溶液２においては、ドーパントを含まないモノマー溶液として前記方法に使用してもよい。また、ドーパントを使用する場合、酸化剤を含む溶液に共存させて使用してもよい。

このような重合工程操作を、誘電体を有する前記ニオブ焼結体に対して  
25   回以上、好ましくは３～２０回繰り返すことによって緻密で層状の導電性高分子層を容易に形成することができる。

本発明のコンデンサの製造方法においては、酸化剤はコンデンサ性能に悪影響を及ぼすことなく、その酸化剤の還元体がドーパントになって導電性高分子の電動度を向上させ得る酸化剤であればよく、工業的に安価で製造上取り扱いの容易な化合物が好まれる。

- 5      このような酸化剤としては、具体的には、例えばFeCl<sub>3</sub>やFeClO<sub>4</sub>、Fe（有機酸アニオン）塩等のFe（III）系化合物類、または無水塩化アルミニウム／塩化第一銅、アルカリ金属過硫酸塩類、過硫酸アンモニウム塩類、過酸化物類、過マンガン酸カリウム等のマンガン類、2，3-ジクロロ-5，6-ジシアノ-1，4-ベンゾキノン（DDQ）、テトラクロロ-1，4-ベンゾキノン、テトラシアノ-1，4-ベンゾキノン等のキノン類、よう
- 10      素、臭素等のハロゲン類、過酸、硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、フルオロ硫酸、アミド硫酸等のスルホン酸、オゾン等及びこれら複数の酸化剤の組み合わせが挙げられる。

- これらの中で、前記Fe（有機酸アニオン）塩を形成する有機酸アニオンの基本化合物としては、有機スルホン酸または有機カルボン酸、有機リン酸、有機ホウ酸等が挙げられる。有機スルホン酸の具体例としては、ベンゼンスルホン酸やp-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、α-スルホ-ナフタレン、β-スルホ-ナフタレン、ナフタレンジスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸（アルキル基としてはブチル、トリイソ
- 15      プロピル、ジ-tert-ブチル等）等が使用される。

- 一方、有機カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、シュウ酸等が挙げられる。さらに本発明においては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸ポリ-α-メチルスルホン酸、ポリエチレンスルホン酸、ポリリン酸
- 20      等の高分子電解質アニオンも使用される。なお、これら有機スルホン酸または有機カルボン酸の例は単なる例示であり、これらに限定されるものではな

い。また、前記アニオンの対カチオンは、 $H^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 等のアルカリ金属イオン、または水素原子やテトラメチル基、テトラエチル基、テトラブチル基、テトラフェニル基等で置換されたアンモニウムイオン等が例示されるが、これらに限定されるものではない。前記の酸化剤のうち、特に好ましいのは、3価のFe系化合物類、または塩化第一銅系、過硫酸アルカリ塩類、過硫酸アンモニウム塩類酸類、キノン類を含む酸化剤である。

導電性高分子の重合体組成物の製造方法において必要に応じて共存させるドーパント能を有するアニオン（酸化剤の還元体アニオン以外のアニオン）は、前述の酸化剤から産生される酸化剤アニオン（酸化剤の還元体）を対イオンに持つ電解質アニオンまたは他の電解質アニオンを使用することができる。具体的には例えば、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ の如き5B族元素のハロゲン化物アニオン、 $BF_4^-$ の如き3B族元素のハロゲン化物アニオン、 $I^-$ （ $I_3^-$ ）、 $Br^-$ 、 $Cl^-$ の如きハロゲンアニオン、 $ClO_4^-$ の如き過ハロゲン酸アニオン、 $AlCl_4^-$ 、 $FeCl_4^-$ 、 $SnCl_5^-$ 等の如きルイス酸アニオン、あるいは $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ の如き無機酸アニオン、またはp-トルエンスルホン酸やナフタレンスルホン酸、炭素数1乃至5（C1～5と略する）のアルキル置換ナフタレンスルホン酸等のスルホン酸アニオン、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ の如き有機スルホン酸アニオン、または $CH_3COO^-$ 、 $C_6H_5COO^-$ のごときカルボン酸アニオン等のプロトン酸アニオンを挙げることができる。

また、同じく、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸、ポリ- $\alpha$ -メチルスルホン酸、ポリエチレンスルホン酸、ポリリン酸等の高分子電解質のアニオン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。しかしながら、好ましくは、高分子系及び低分子系の有機スルホン酸化合物あるいはポリリン酸化合物のアニオンが挙げられ、望ましくは芳香族系のスルホン酸化合物



(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウム等) がアニオン供出化合物として用いられる。

また、有機スルホン酸アニオンのうち、さらに有効なドーパントとしては、分子内に1つ以上のスルホアニオン基 ( $-\text{SO}_3^-$ ) とキノン構造を有するスルホキノン化合物や、アントラセンスルホン酸アニオンが挙げられる。

前記スルホキノン化合物のスルホキノンアニオンの基本骨格として、p-ベンゾキノン、o-ベンゾキノン、1, 2-ナフトキノン、1, 4-ナフトキノン、2, 6-ナフトキノン、9, 10-アントラキノン、1, 4-アントラキノン、1, 2-アントラキノン、1, 4-クリセンキノン、5, 6-クリセンキノン、6, 12-クリセンキノン、アセナフトキノン、アセナフテンキノン、カンホルキノン、2, 3-ボルナンジオン、9, 10-フェナントレンキノン、2, 7-ピレンキノンが挙げられる。

他方の電極 (対極) が固体の場合には、所望により用いられる外部引き出しリード (例えば、リードフレームなど) との電氣的接触をよくするため、その上に導電体層を設けてもよい。

導電体層としては、例えば、導電ペーストの固化、メッキ、金属蒸着、耐熱性の導電樹脂フィルムなどにより形成することができる。導電ペーストとしては、銀ペースト、銅ペースト、アルミペースト、カーボンペースト、ニッケルペーストなどが好ましいが、これらは、1種を用いても2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合、混合してもよく、または別々の層として重ねてもよい。導電ペースト適用した後、空気中に放置するか、または加熱して固化せしめる。メッキとしては、ニッケルメッキ、銅メッキ、銀メッキ、アルミメッキなどが挙げられる。また、蒸着金属としては、アルミニウム、ニッケル、銅、銀などが挙げられる。

具体的には、例えば第二の電極上にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層し、エポキシ樹脂のような材料で封止してコンデンサが構成される。こ

のコンデンサは、ランタン含有ニオブ焼結体と一体に焼結成形された、または、後で溶接されたニオブまたは、タンタルリードを有していてもよい。

以上のような構成の本発明のコンデンサは、例えば、樹脂モールド、樹脂ケース、金属性の外装ケース、樹脂のディッピング、ラミネートフィルムによる外装により各種用途のコンデンサ製品とすることができる。

また、他方の電極が液体の場合には、前記両極と誘電体から構成されたコンデンサを、例えば、他方の電極と電氣的に接続した缶に収納してコンデンサが形成される。この場合、ランタン含有ニオブ焼結体の電極側は、前記したニオブまたはタンタルリードを介して外部に導出すると同時に、絶縁性ゴムなどにより、缶との絶縁がはかられるように設計される。

以上、説明した本発明の実施態様にしたがって製造したニオブ粉を用いてコンデンサ用焼結体を作製し、該焼結体からコンデンサを製造することにより、耐熱性を伴った漏れ電流値の小さい信頼性の良好なコンデンサを得ることができる。

また、本発明のコンデンサは、従来のタンタルコンデンサよりも容積の割に静電容量が大きく、より小型のコンデンサ製品を得ることができる。これらの特性を持つ本発明のコンデンサは、例えば、アナログ回路及びデジタル回路中のバイパスコンデンサ、カップリングコンデンサとしての用途、電源回路で使用される大容量の平滑コンデンサとしての用途、及び従来のタンタルコンデンサの用途にも適用できる。

一般に、このようなコンデンサは電子回路中で多用されるので、本発明のコンデンサを用いれば、電子部品の配置や排熱の制約が緩和され、信頼性の高い電子回路を従来より狭い空間に収めることができる。

さらに、本発明のコンデンサを用いれば、従来より小型で信頼性の高い電子機器、例えば、コンピュータ、PCカード等のコンピュータ周辺機器、携帯電話などのモバイル機器、家電製品、車載機器、人口衛星、通信機器等を

得ることができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

本実施例において、クロム、モリブデン、タングステン、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、セリウム、ネオジム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素、ビスマス、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、カドミウム、水銀、鉛、硫黄、セレン、テルルからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含むニオブ粉の焼結体（以下「ニオブ焼結体」又は単に「焼結体」と略する。）の容量及び漏れ電流値は、以下の方法により測定した。

#### 焼結体の容量測定：

室温において、30%硫酸中に浸漬させたニオブ焼結体と硫酸液中に入れたタンタル材の電極との間にヒューレットパッカード社製の測定器（プレシジョンLCRメーターHP4284A型）に接続して120Hzでの容量を測定、これを焼結体の容量（単位は $\mu\text{F} \cdot \text{V/g}$ ）とした。

#### 焼結体の漏れ電流測定：

室温において、20%リン酸水溶液中に浸漬させた焼結体とリン酸水溶液中に入れた電極との間に、誘電体作製時の化成電圧（直流）の70%の電圧

を3分間印加し続けた後に、測定された電流値を焼結体の漏れ電流値（LC値、単位は $\mu\text{A/g}$ ）とした。本発明では14Vの電圧を印加した。

本実施例におけるチップ加工したコンデンサの容量、漏れ電流値は以下のよう

5

に測定した。

コンデンサの容量測定：

室温において、作製したチップの端子間にヒューレットパッカード社製LCR測定器を接続し、120Hzでの容量をチップ加工したコンデンサの容量とした。コンデンサの漏れ電流測定：

10 室温において、定格電圧値（2.5V、4V、6.3V、10V、16V、25V等）のうち、誘電体作製時の化成電圧の約1/3～約1/4に近い直流電圧を、作製したチップの端子間に1分間印加し続けた後に測定された電流値をチップに加工したコンデンサの漏れ電流値とした。本発明では、6.3Vの電圧を印加した。

15

#### 実施例1

ニオブインゴット92gとタングステンの粉末1.8gを用い、アーク溶解でタングステンを1モル%含むタングステン含有ニオブインゴット（合金）を作製した。このインゴット50gをSUS304製の反応容器に入れ、40

20 0℃で10時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたタングステン含有ニオブ塊を、SUS製ボールを入れたSUS304製のポットに入れ10時間粉碎した。

次に、SUS304製の湿式粉碎機（アトランタ社製、商品名「アトライタ」）に、この水素化物を水で20体積%のスラリーにしたもの及びジルコ

25 ニアボールを入れ、7時間湿式粉碎した。このスラリーを遠心沈降の後、デカンテーションして粉碎物を取得した。粉碎物を $1 \times 133\text{Pa}$ 、50℃の

条件で真空乾燥した。

続いて、水素化タングステン含有ニオブ粉を  $1.33 \times 10^{-2}$  Pa、400℃で1時間加熱し脱水素した。作製したタングステン含有ニオブ粉の平均粒径は1 μmであり、タングステン含有量を原子吸光分析により測定したところ、1モル%であった。このようにして得られた、タングステン含有ニオブ粉を  $3.99 \times 10^{-3}$  Paの減圧下、1150℃で造粒した。その後、造粒塊を解砕し、平均粒径150 μmの造粒粉を得た。

このようにして得られた、タングステン含有ニオブ造粒粉を0.3mmφのニオブ線と共に成型し、およそ0.3cm×0.18cm×0.45cmの成型体（約0.1g）を作製した。

次にこれらの成型体を  $3.99 \times 10^{-3}$  Paの減圧下、1200℃で30分放置することにより焼結体を得た。得られた焼結体を、0.1%リン酸水溶液中で、80℃の温度で200分間、20Vの電圧で化成することにより、表面に誘電体層を形成した。この後、30%硫酸中での容量と、20%リン酸水溶液中での漏れ電流（以下「LC」と略す）を各々測定した。その結果を表5に示す。

#### 実施例2～9

前述の周期律表第6属遷移元素（クロム、モリブデン、タングステンから選択される少なくとも1種を使用）を含むニオブ焼結体を作製するために、該周期律表第6属遷移元素の粉末とニオブインゴットを任意の割合で用い、アーク溶解で周期律表第6属遷移元素含有ニオブインゴットを作成した。以下、このインゴット50gについて実施例2と同様な装置を用いて時間を変化させて粉砕した。この様にして得られた周期律表第6属遷移元素含有ニオブ粉を用い、焼結体を作成し、容量とLCを各々測定した。その結果を表5に示す。

## 比較例 1 ～ 4

- 実施例 1 ～ 9 と比較するため、周期律表第 6 属遷移元素を含まないニオブ粉を実施例 1 と同様な操作で作成した。このニオブ粉を用いて実施例 1 と同様な操作で焼結体を作成して容量と LC を測定した。その結果を表 5 に示す。

表 5

|       | 組成比 (モル比) |     |     |     | 平均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 容量<br>( $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ ) | LC<br>( $\mu\text{A}/\text{g}$ ) |
|-------|-----------|-----|-----|-----|---------------------------|---|----------------------------------|
|       | Nb        | Cr  | Mo  | W   |                           |   |                                  |
| 実施例 1 | 99        | —   | —   | 1   | 1.0                       | 120000  | 36                               |
| 実施例 2 | 99        | —   | 1   | —   | 1.0                       | 118000  | 42                               |
| 実施例 3 | 99        | 1   | —   | —   | 1.0                       | 115000  | 52                               |
| 実施例 4 | 99        | —   | 0.5 | 0.5 | 1.0                       | 121000  | 42                               |
| 実施例 5 | 99        | 0.2 | —   | 0.8 | 1.0                       | 119000  | 40                               |
| 実施例 6 | 99        | —   | —   | 1   | 0.5                       | 240000  | 132                              |
| 実施例 7 | 99        | —   | —   | 1   | 0.7                       | 169000  | 97                               |
| 実施例 8 | 99        | —   | —   | 1   | 1.3                       | 99000   | 27                               |
| 実施例 9 | 99        | —   | —   | 1   | 3.2                       | 31000   | 3                                |
| 比較例 1 | 100       | —   | —   | —   | 0.5                       | 210000  | 2210                             |
| 比較例 2 | 100       | —   | —   | —   | 0.7                       | 139000  | 1570                             |
| 比較例 3 | 100       | —   | —   | —   | 1.0                       | 101000  | 592                              |
| 比較例 4 | 100       | —   | —   | —   | 1.3                       | 85000   | 389                              |

## 実施例 10 ～ 15

- タングステン含有ニオブ粉のタングステン含有量を変化させるために、アーク溶解で処理する、ニオブ量、タングステン量を変化させてタングステンを 0.01 ～ 10 モル% 含む、タングステン含有ニオブインゴットを作製した。以下、各タングステン濃度を有するタングステン含有ニオブインゴット 50 g について、実施例 1 と同様な操作で焼結体を作製し、容量と LC を各々測定した。その結果を表 8 に示す。

## 比較例 5、実施例 16

- 実施例 10～15 と比較するため、タングステンを 0 モル%、及び 15.5 モル% 含むタングステン含有ニオブインゴットを作製した。以下、各タングステン濃度を有するタングステン含有ニオブインゴット 50 g について、
- 5 実施例 1 と同様な操作で焼結体を作製し、容量と LC を各々測定した。その結果を表 6 に示す。

表 6

|        | タングステン含有量<br>モル% | 平均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 容量<br>( $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ ) | LC<br>( $\mu\text{A}/\text{g}$ ) |
|--------|------------------|---------------------------|---|----------------------------------|
| 実施例 10 | 0.02             | 1.0                       | 111000  | 79                               |
| 実施例 11 | 0.05             | 1.0                       | 113000  | 71                               |
| 実施例 12 | 0.5              | 1.0                       | 121000  | 39                               |
| 実施例 13 | 3.1              | 1.0                       | 119000  | 39                               |
| 実施例 14 | 6.2              | 1.0                       | 117000  | 63                               |
| 実施例 15 | 10.0             | 1.0                       | 109000  | 76                               |
| 比較例 5  | 0.00             | 1.0                       | 101000  | 592                              |
| 実施例 16 | 15.5             | 1.0                       | 67000   | 89                               |

## 実施例 17～22

- 10 ニオブインゴット 100 g を SUS 304 製の反応容器に入れ、400℃ で 10 時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたニオブ塊を SUS 製ボールを入れた SUS 304 製のポットに入れ 10 時間粉碎した。次に、SUS 304 製の湿式粉碎机（商品名「アトライタ」）に、この水素化物を水で 20 体積%のスラリーにしたもの及びジルコニアボールを入れ 7 時間湿式
- 15 粉碎した。このスラリーを遠心沈降の後、デカンテーションして粉碎物を取得した。粉碎物を 133 Pa、50℃ の条件で真空乾燥した。続いて、水素化ニオブ粉を  $1.33 \times 10^{-2}$  Pa、400℃ で 1 時間加熱し脱水素した。作製したニオブ粉の平均粒径は  $1.3 \mu\text{m}$  であった。

このニオブ粉に、平均粒径が約  $1\ \mu\text{m}$  の炭化タングステン、酸化タングステン、又はタングステン金属のいずれか一種を任意の割合で混合した。この様にして得られた、タングステンを含有するニオブ粉を  $3.99 \times 10^{-3}\ \text{Pa}$  の減圧下、 $1150^\circ\text{C}$  で造粒した。その後、造粒塊を解砕し、平均粒径  $190\ \mu\text{m}$  の造粒粉を得た。このようにして得られた、タングステンを含有するニオブ造粒粉を  $0.3\text{mm}\phi$  のニオブ線と共に成型し、およそ  $0.3\text{cm} \times 0.18\text{cm} \times 0.45\text{cm}$  の成型体（約  $0.1\text{g}$ ）を作製した。

次にこれらの成型体を  $3.99 \times 10^{-3}\ \text{Pa}$  の減圧下、 $1230^\circ\text{C}$  で  $30$  分放置することにより焼結体を得た。得られた焼結体を、 $0.1\%$  リン酸水溶液中で、 $80^\circ\text{C}$  の温度で  $200$  分間、 $20\text{V}$  の電圧で化成することにより、表面に誘電体層を形成した。この後、 $30\%$  硫酸中での容量と、 $20\%$  リン酸水溶液中での  $\text{LC}$  を各々測定した。その結果を表 7 に示す。

表 7

|       | タングステン種       | タングステン含有量<br>(モル%) | 容量<br>( $\mu\text{F} \cdot \text{V} / \text{g}$ ) | LC<br>( $\mu\text{A} / \text{g}$ ) |
|-------|---------------|--------------------|---|------------------------------------|
| 実施例17 | WC            | 0.2                | 100000  | 35                                 |
| 実施例18 | WC            | 1.0                | 98000   | 26                                 |
| 実施例19 | $\text{WO}_2$ | 0.5                | 99000   | 27                                 |
| 実施例20 | $\text{WO}_2$ | 2.2                | 97000   | 28                                 |
| 実施例21 | W             | 0.05               | 101000  | 40                                 |
| 実施例22 | W             | 0.7                | 99000   | 29                                 |

#### 15 実施例 23～27

タングステン含有ニオブ窒化物を得るために、実施例 15 と同様な方法で作製したタングステンを  $1.2$  モル%含む平均粒径  $0.9\ \mu\text{m}$  のタングステン含有ニオブ粉  $10\text{g}$  を SUS 304 製の反応容器に入れ、 $300^\circ\text{C}$  で  $0.5$  時間～ $20$  時間窒素を導入し続けて、タングステン含有ニオブ窒化物を得た。こ



の窒化物を熱電導度から窒素量を求めるLECO社製窒素量測定器を用いて窒素量を求め、別途測定した粉体の質量との比を窒化量としたところ、0.02～0.89 質量%であった。

- このようにして得られた、タングステン含有ニオブ窒化物を実施例1と同様な操作で造粒、成型、焼結し、得られた焼結体を0.1%リン酸水溶液中で、80℃の温度で200分間、20Vの電圧で化成することにより、表面に誘電体層を形成した。この後、30%硫酸中での容量と、20%リン酸水溶液中でのLCを各々測定した。その結果を表8に示す。

表 8

|       | タングステン含有量<br>(モル%) | 窒素含有量<br>(質量%) | 容量<br>( $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ ) | LC<br>( $\mu\text{A}/\text{g}$ ) |
|-------|--------------------|----------------|---|----------------------------------|
| 実施例23 | 1.2                | 0.02           | 140000  | 65                               |
| 実施例24 | 1.2                | 0.01           | 136000  | 58                               |
| 実施例25 | 1.2                | 0.28           | 138000  | 55                               |
| 実施例26 | 1.2                | 0.43           | 141000  | 63                               |
| 実施例27 | 1.2                | 0.89           | 139000  | 71                               |

10

#### 実施例28～30

- タングステン含有ニオブ粉とニオブ粉の混合物からなる焼結体を得るために実施例1と同様な方法でタングステンを10モル%含む、平均粒径1.0 $\mu\text{m}$ のタングステン含有ニオブ粉を得た。これとは別に、ニッケル製坩堝中、80℃で十分に真空乾燥したフッ化ニオブ酸カリウム20gにナトリウムを  
15 フッ化ニオブ酸カリウムの10倍モル量を投入し、アルゴン雰囲気下1000℃で20時間還元反応を行った。反応後冷却させ、還元物を水洗した後に、95%硫酸、水で順次洗浄した後に真空乾燥した。

- さらにシリカアルミナボール入りのアルミナポットのボールミルを用いて  
20 40時間粉碎した後、粉碎物を50%硝酸と10%過酸化水素水の3:2

(質量比) 混合液中に浸漬攪拌した。その後、pHが7になるまで充分水洗して不純物を除去し、真空乾燥した。作製したニオブ粉の平均粒径は  $1.2\mu\text{m}$  であった。

- 5      このようにして得られた、タングステン含有ニオブ粉とニオブ粉を任意の割合で充分に混合し、実施例15と同様な方法で造粒、成型、焼結を行って焼結体を得た。この焼結体について容量、LCを各々測定した。その結果を表9に示す。

### 実施例31～33

- 10      タングステン含有ニオブ粉とニオブ粉の混合物からなるタングステン含有ニオブ窒化物の焼結体を得るために実施例15と同様な方法でタングステンを10モル%含む、平均粒径  $1.0\mu\text{m}$  のタングステン含有ニオブ粉を得た。これとは別に、ニオブインゴット50gをSUS304製の反応容器に入れ、 $400^{\circ}\text{C}$  で12時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたニオブ塊を、  
15      鉄製ボールを入れたSUS304製のポットに入れ10時間粉碎した。

さらに、この粉碎物を前述したSUS304製反応器に入れ、再度、前述した条件で水素化した。次に、SUS304製の湿式粉碎機(商品名「アトライタ」)に、この水素化物を水で20体積%のスラリーにしたもの及びジルコニアボールを入れ6時間湿式粉碎した。

- 20      このスラリーを遠心沈降の後、デカンテーションして粉碎物を取得した。粉碎物を  $1.33\text{Pa}$ 、 $50^{\circ}\text{C}$  の条件で真空乾燥した。続いて、水素化ニオブ粉を  $1.33 \times 10^{-2}\text{Pa}$  の減圧下、 $400^{\circ}\text{C}$  で1時間加熱し脱水素した。作製したニオブ粉の平均粒径は  $1.3\mu\text{m}$  であった。

- 25      このようにして得られた、タングステン含有ニオブ粉とニオブ粉を任意の割合で充分に混合し、実施例25と同様な方法で窒化物を得た後、造粒、成型、焼結を行って焼結体を得た。この焼結体について容量、LCを各々測定

した。その結果を表9に示す。

表9

|       | ニオブ粉種 | 混合比   | 容量<br>( $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ ) | LC<br>( $\mu\text{A}/\text{g}$ ) |
|-------|-------|-------|---|----------------------------------|
| 実施例28 | 還元粉   | 90:10 | 110000  | 73                               |
| 実施例29 | 還元粉   | 50:50 | 117000  | 55                               |
| 実施例30 | 還元粉   | 10:90 | 119000  | 38                               |
| 実施例31 | 粉碎粉   | 80:20 | 111000  | 68                               |
| 実施例32 | 粉碎粉   | 40:60 | 118000  | 52                               |
| 実施例33 | 粉碎粉   | 20:80 | 121000  | 41                               |

#### 実施例34～35

- 5 実施例34は実施例1と、実施例35は実施例11と、それぞれ同様な方法で得た焼結体を各50個用意した。これらの焼結体を20Vの電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、200分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、60%硝酸マンガ水溶液に浸漬後220℃で30分加熱することを繰り返して、誘電体酸化皮膜上に他方の電極層として二酸化マンガン層を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を
- 10 順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量とLC値の平均（n＝各50個）を表10に示す。尚、LC値は室温で6.3[V]、1分間印加した時の値である。

15

#### 実施例36～37

実施例36は実施例8と、実施例37は実施例15と、それぞれ同様な方法で得た焼結体を各50個用意した。これらの焼結体を20Vの電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、200分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮

膜を形成した。次に、35%酢酸鉛水溶液と35%過硫酸アンモニウム水溶液の1:1（容量比）混合液に浸漬後、40℃で1時間反応させることを繰り返して、誘電体酸化皮膜上に他方の電極層として二酸化鉛と硫酸鉛の混合層を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。

次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量とLC値の平均（n=各50個）を表10に示す。尚、LC値は室温で6.3[V]、1分間印加した時の値である。

10

#### 実施例38～40

実施例38は実施例7と、実施例39は実施例12と、実施例40は実施例25と、それぞれ同様な方法で得た焼結体を各50個用意した。これらの焼結体を20Vの電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、200分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、誘電体酸化被膜の上に、過硫酸アンモニウム10%水溶液とアントラキノンスルホン酸0.5%水溶液の等量混合液を接触させた後、ピロール蒸気を触れさせる操作を少なくとも5回行うことによりポリピロールからなる他方の電極（対極）を形成した。

引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量とLC値の平均（n=各50個）を表10に示す。尚、LC値は室温で6.3[V]、1分間印加した時の値である。

#### 比較例6～8

ニッケル製坩堝中、80℃で十分に真空乾燥したフッ化二オブ酸カリウム

- 20 gにナトリウムをフッ化ニオブ酸カリウムの10倍モル量を投入し、アルゴン雰囲気下1000℃で20時間還元反応を行った。反応後冷却させ、還元物を水洗した後に、95%硫酸、水で順次洗浄した後に真空乾燥した。さらにシリカアルミナボール入りのアルミナポットのボールミルを用いて40時間粉碎した後、粉碎物を50%硝酸と10%過酸化水素水の3:2(質量比)混合液中に浸漬攪拌した。その後、pHが7になるまで充分水洗して不純物を除去し、真空乾燥した。作製したニオブ粉の平均粒径は $1.3\mu\text{m}$ であった。この様にして得られた、ニオブ粉30gをSUS304製の反応容器に入れ、300℃で0.5~4時間窒素を導入し続けて、ニオブ窒化物を得た。
- 10 この窒化物を熱電導度から窒素量を求めるLECO社製窒素量測定器を用いて窒素量を求め、別途測定した粉体の質量との比を窒化量としたところ、0.02~0.30質量%であった。このニオブ窒化物を実施例1と同様の操作で造粒、成型、焼結を行って焼結体を得た。この様にして得た、焼結体50個について、20Vの電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、200分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、60%硝酸マンガ水溶液に浸漬後220℃で30分加熱することを繰り返して、誘電体酸化皮膜上に他方の電極層として二酸化マンガ層を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量とLC値の平均(n=各50個)を表10に示す。尚、LC値は室温で6.3[V]、1分間印加した時の値である。
- 15  
20

#### 比較例9~11

- ニオブインゴット50gをSUS304製の反応容器に入れ、400℃で12時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたニオブ塊を鉄製ボールを入れたSUS304製のポットに入れ10時間粉碎した。さらに、この粉
- 25

5 砕物を前述したSUS304製反応器に入れ、再度、前述した条件で水素化した。次に、SUS304製の湿式粉碎機（商品名「アトライタ」）に、この水素化物を水で20体積%のスラリーにしたもの及びジルコニアボールを入れ6時間湿式粉碎した。このスラリーを遠心沈降の後、デカンテーションして粉碎物を取得した。粉碎物を133Paの減圧下、50℃の条件で真空乾燥した。

続いて、水素化ニオブ粉を $1.33 \times 10^{-2}$  Paの減圧下、400℃で1時間加熱し脱水素した。作製したニオブ粉の平均粒径は $1.0 \mu\text{m}$ であった。ニオブ粉30gをSUS304製の反応容器に入れ、300℃で0.5～3時間  
10 窒素を導入し続けて、ニオブ窒化物を得た。この窒化物を熱電導度から窒素量を求めるLECO社製窒素量測定器を用いて窒素量を求め、別途測定した粉体の質量との比を窒化量としたところ、0.03～0.28質量%であった。このニオブ窒化物を実施例1と同様の操作で造粒、成型、焼結を行って焼結体を得た。この様にして得た、焼結体50個について、20Vの電圧で、0.1%  
15 リン酸水溶液を用い、200分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、誘電体酸化被膜の上に、過硫酸アンモニウム10%水溶液とアントラキノンスルホン酸0.5%水溶液の等量混合液を接触させた後、ピロール蒸気を触れさせる操作を少なくとも5回行うことによりポリピロールからなる他方の電極を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。  
20

次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量とLC値の平均（ $n=各50個$ ）を表10に示す。尚、LC値は室温で6.3[V]、1分間印加した時の値である。

25

#### 実施例41

実施例 4 1 は実施例 2 5 と同様な方法で得た焼結体を 5 0 個用意した。これらの焼結体を 2 0 V の電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、2 0 0 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、このニオブ焼結体を、過硫酸アンモニウム 2 5 質量%を含む水溶液（溶液 1 A）に浸漬した後引き  
5 上げ、8 0℃で 3 0 分乾燥させ、次いで誘電体を形成した焼結体を、3, 4-エチレンジオキシチオフエン 1 8 質量%を含むイソプロパノール溶液（溶液 2）に浸漬した後引き上げ、6 0℃の雰囲気中に 1 0 分放置することで酸化重合を行った。

これを再び溶液 1 A に浸漬し、さらに前記と同様に処理した。溶液 1 A に  
10 浸漬してから酸化重合を行うまでの操作を 8 回繰り返した後、5 0℃の温水で 1 0 分洗浄を行い、1 0 0℃で 3 0 分乾燥を行うことにより、導電性のポリ（3, 4-エチレンジオキシチオフエン）からなる他方の電極（対極）を形成した。

引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量と LC 値の平均（ $n = 5 0$  個）を表 1 0 に示す。尚、LC 値は室温で 6.3 [V]、1 分間印加した時の値である。

#### 20 実施例 4 2

実施例 1 2 と同様な方法で得た焼結体を 5 0 個用意した。これらの焼結体を 2 0 V の電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、2 0 0 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、このニオブ焼結体を、過硫酸アンモニウム 2 5 質量%とアントラキノーン-2-スルホン酸ナトリウムを 3 質量  
25 %含む水溶液（溶液 1 B）に浸漬した後、これを引き上げ、8 0℃で 3 0 分乾燥させ、次いで誘電体を形成した焼結体を、3, 4-エチレンジオキシチ

オフェン 18 質量%を含むイソプロパノール溶液（溶液 2）に浸漬した後引き上げ、60℃の雰囲気中に 10 分放置することで酸化重合を行った。

これを再び溶液 1 B に浸漬し、さらに前記と同様に処理した。溶液 1 B に浸漬してから酸化重合を行うまでの操作を 8 回繰り返した後、50℃の温水  
5 で 10 分洗浄を行い、100℃で 30 分乾燥を行うことにより、導電性のポリ（3, 4-エチレンジオキシチオフェン）からなる他方の電極（対極）を形成した。

引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量と LC 値の平均（n = 50  
10 個）を表 10 に示す。尚、LC 値は室温で 6.3 [V]、1 分間印加した時の値である。

表 10

|        | 窒素含有量<br>(質量%) | 容量<br>( $\mu$ F) | LC<br>( $\mu$ A) | LC が 100 $\mu$<br>A を越す個数 |
|--------|----------------|------------------|------------------|---------------------------|
| 実施例 34 | —              | 539              | 25               | 0 / 50                    |
| 実施例 35 | —              | 506              | 50               | 0 / 50                    |
| 実施例 36 | —              | 440              | 17               | 0 / 50                    |
| 実施例 37 | —              | 491              | 69               | 0 / 50                    |
| 実施例 38 | —              | 763              | 67               | 0 / 50                    |
| 実施例 39 | —              | 548              | 26               | 0 / 50                    |
| 実施例 40 | 0.28           | 621              | 40               | 0 / 50                    |
| 比較例 6  | 0.02           | 399              | 46               | 1 / 50                    |
| 比較例 7  | 0.09           | 393              | 42               | 1 / 50                    |
| 比較例 8  | 0.30           | 384              | 30               | 0 / 50                    |
| 比較例 9  | 0.03           | 454              | 48               | 1 / 50                    |
| 比較例 10 | 0.14           | 449              | 44               | 0 / 50                    |
| 比較例 11 | 0.28           | 459              | 40               | 0 / 50                    |
| 実施例 41 | 0.28           | 619              | 38               | 0 / 50                    |
| 実施例 42 | —              | 545              | 23               | 0 / 50                    |



## 実施例 4 3

ニオブインゴット 93 g とホウ素の粉末 0.25 g を用い、アーク溶解でホウ素を 2 モル% 含むホウ素含有ニオブインゴット（合金）を作製した。このインゴット 50 g を SUS 304 製の反応容器に入れ、400℃で10時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたホウ素含有ニオブ塊を、SUS 製ボールを入れた SUS 304 製のポットに入れ10時間粉碎した。次に、SUS 304 製のスパイクミルに、この水素化物を水で20体積%のスラリーにしたもの及びジルコニアボールを入れ、10℃以下で7時間湿式粉碎した。このスラリーを遠心沈降の後、デカンテーションして粉碎物を取得した。粉碎物を  $1.33 \times 10^{-2}$  Pa、50℃の条件で真空乾燥した。

続いて、水素化ホウ素含有ニオブ粉を  $1.33 \times 10^{-2}$  Pa、400℃で1時間加熱し脱水素した。作製したホウ素含有ニオブ粉の平均粒径は  $1.0 \mu\text{m}$  であり、ホウ素含有量を原子吸光分析により測定したところ、2モル%であった。このようにして得られた、ホウ素含有ニオブ粉を  $3.99 \times 10^{-3}$  Pa の減圧下、1000℃で造粒した。その後、造粒塊を解砕し、平均粒径  $100 \mu\text{m}$  の造粒粉を得た。

このようにして得られた、ホウ素含有ニオブ造粒粉を 0.3 mmφ のニオブ線と共に成形し、およそ  $0.3 \text{ cm} \times 0.18 \text{ cm} \times 0.45 \text{ cm}$  の成形体（約 0.1 g）を作製した。

次にこれらの成形体を  $3.99 \times 10^{-3}$  Pa の減圧下、1200℃で30分放置することにより焼結体を得た。得られた焼結体を、0.1%リン酸水溶液中で、80℃の温度で200分間、20Vの電圧で化成することにより、表面に誘電体層を形成した。この後、30%硫酸中での容量と、20%リン酸水溶液中での漏れ電流（LC）を各々測定した。その結果を表11に示す。

## 実施例 4 4 ～ 5 5

- 前述のホウ素、アルミニウムを含むニオブ焼結体を作製するために、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムの粉末とニオブインゴットを任意の割合で用い、アーク溶解でホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム含有ニオブインゴットを作成した。以下、このインゴット 50 g について実施例 43 と同様な装置を用いて時間を変化させて粉碎した。この様にして得られたホウ素、アルミニウム含有ニオブ粉を用い、焼結体を作成し、容量と LC を各々測定した。その結果を表 11 に示す。

## 比較例 12～15

- 10 実施例 43～55 と比較するため、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム及びタリウムを含まない平均粒径の異なるニオブ粉 4 種を実施例 1 と同様な操作で作成した。このニオブ粉を用いて実施例 43 と同様な操作で焼結体を作成して容量と LC を測定した。その結果を表 11 に示す。

表 11

|     |    | 組成 (モル比) |     |     |     |     |     | 平均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 容量<br>( $\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ ) | LC<br>( $\mu\text{A/g}$ ) |
|-----|----|----------|-----|-----|-----|-----|-----|---------------------------|--|---------------------------|
|     |    | Nb       | B   | Al  | Ga  | In  | Tl  |                           |  |                           |
| 実施例 | 43 | 98       | 2.0 | -   | -   | -   | -   | 1.0                       | 115000                                 | 28                        |
|     | 44 | 99       | -   | 1.0 | -   | -   | -   | 1.0                       | 114000                                 | 33                        |
|     | 45 | 99       | -   | -   | 1.0 | -   | -   | 1.0                       | 115000                                 | 37                        |
|     | 46 | 99       | -   | -   | -   | 1.0 | -   | 1.0                       | 116000                                 | 39                        |
|     | 47 | 99       | -   | -   | -   | -   | 1.0 | 1.0                       | 114000                                 | 39                        |
|     | 48 | 98       | 1.0 | 1.0 | -   | -   | -   | 1.0                       | 115000                                 | 32                        |
|     | 49 | 98       | 0.5 | 1.5 | -   | -   | -   | 1.0                       | 114000                                 | 33                        |
|     | 50 | 98       | 1.5 | 0.5 | -   | -   | -   | 1.0                       | 116000                                 | 30                        |
|     | 51 | 98       | 2.0 | -   | -   | -   | -   | 0.1                       | 540000                                 | 344                       |
|     | 52 | 98       | 2.0 | -   | -   | -   | -   | 0.5                       | 240000                                 | 153                       |
|     | 53 | 98       | 2.0 | -   | -   | -   | -   | 0.7                       | 155000                                 | 75                        |
|     | 54 | 98       | 2.0 | -   | -   | -   | -   | 1.3                       | 95000                                  | 18                        |
|     | 55 | 98       | 2.0 | -   | -   | -   | -   | 3.2                       | 35000                                  | 2                         |
| 比較例 | 12 | 100      | -   | -   | -   | -   | -   | 0.5                       | 182000                                 | 2120                      |
|     | 13 | 100      | -   | -   | -   | -   | -   | 0.7                       | 120000                                 | 1074                      |
|     | 14 | 100      | -   | -   | -   | -   | -   | 1.0                       | 87000                                  | 424                       |
|     | 15 | 100      | -   | -   | -   | -   | -   | 1.3                       | 74000                                  | 233                       |

## 実施例 56～63

ホウ素含有ニオブ粉のホウ素含有量を変化させるために、アーク溶解で処理する、ニオブ量、ホウ素量を変化させてホウ素を 0.02～9.8 モル%含む、

5 ホウ素含有ニオブインゴットを作製した。以下、各ホウ素濃度を有するホウ素含有ニオブインゴット 50 g について、実施例 1 と同様な操作で焼結体を作製し、容量と LC を各々測定した。その結果を表 12 に示す。

## 比較例 16～18

- 10 実施例 52～59 と比較するため、ホウ素を 0 モル%、13.3 モル%及び 17.5 モル%含むホウ素含有ニオブインゴットを作製した。以下、各ホウ素濃度を有するホウ素含有ニオブインゴット 50 g について、実施例 43 と同様な操作で焼結体を作製し、容量と LC を各々測定した。その結果を表 12 に示す。

表 12

|     |    | ホウ素含有量<br>(モル%) | 平均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 焼結温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 容量<br>( $\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ ) | LC<br>( $\mu\text{A/g}$ ) |
|-----|----|-----------------|---------------------------|--------------------------------|--|---------------------------|
| 実施例 | 56 | 0.02            | 1.0                       | 1200                           | 105000                                 | 52                        |
|     | 57 | 0.10            | 1.0                       | 1200                           | 112000                                 | 43                        |
|     | 58 | 1.1             | 1.0                       | 1200                           | 113000                                 | 36                        |
|     | 43 | 2.0             | 1.0                       | 1200                           | 115000                                 | 28                        |
|     | 59 | 3.0             | 1.0                       | 1200                           | 117000                                 | 28                        |
|     | 60 | 4.1             | 1.0                       | 1200                           | 116000                                 | 29                        |
|     | 61 | 5.2             | 1.0                       | 1200                           | 112000                                 | 32                        |
|     | 62 | 7.5             | 1.0                       | 1200                           | 105000                                 | 38                        |
|     | 63 | 9.8             | 1.0                       | 1200                           | 98000                                  | 43                        |
| 比較例 | 16 | 0.0             | 1.0                       | 1200                           | 88000                                  | 420                       |
|     | 17 | 13.3            | 1.0                       | 1200                           | 85000                                  | 49                        |
|     | 18 | 17.5            | 1.0                       | 1200                           | 79000                                  | 52                        |

15

## 実施例 64～69

ニオブインゴット 100 g を SUS 304 製の反応容器に入れ、400℃  
で 10 時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたニオブ塊を SUS 製  
ボールを入れた SUS 304 製のポットに入れ 10 時間粉碎した。次に、S  
5 US 304 製のスパイクミルに、この水素化物を水で 20 体積%のスラリー  
にしたもの及びジルコニアボールを入れ 7 時間湿式粉碎した。このスラリー  
を遠心沈降の後、デカンテーションして粉碎物を取得した。粉碎物を  $1.33 \times 10^2$  Pa、50℃の条件で真空乾燥した。続いて、水素化ニオブ粉を  $1.33 \times 10^{-2}$  Pa、400℃で 1 時間加熱し脱水素した。作製したニオブ粉の平  
10 均粒径は  $1.1 \mu\text{m}$  であった。このニオブ粉に、平均粒径が約  $1 \mu\text{m}$  の 2 ホウ  
化ニオブ、酸化ホウ素、またはホウ素のいずれか一種を任意の割合で混合し  
た。この様にして得られた、ホウ素を含有するニオブ粉を  $3.99 \times 10^{-3}$  Pa  
の減圧下、1050℃で造粒した。その後、造粒塊を解砕し、平均粒径  $90 \mu\text{m}$   
15 粉を  $0.3\text{mm} \phi$  のニオブ線と共に成形し、およそ  $0.3\text{cm} \times 0.18\text{cm} \times 0.45$   
 $\text{cm}$  の成形体 (約 0.1 g) を作製した。次にこれらの成形体を  $3.99 \times 10^{-3}$   
Pa の減圧下、1200℃で 30 分放置することにより焼結体を得た。得られた  
焼結体を、0.1%リン酸水溶液中で、80℃の温度で 200 分間、20 V の  
電圧で化成することにより、表面に誘電体層を形成した。この後、30%硫  
20 酸中での容量と、20%リン酸水溶液中での LC を各々測定した。その結果  
を表 13 に示す。

表 1 3

|     |    | ホウ素種           | ホウ素含有量<br>(wt%) | 容量<br>( $\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ ) | LC<br>( $\mu\text{A/g}$ ) |
|-----|----|----------------|-----------------|--|---------------------------|
| 実施例 | 64 | $\text{NbB}_2$ | 2.9             | 117000                                 | 30                        |
|     | 65 | $\text{NbB}_2$ | 1.2             | 112000                                 | 38                        |
|     | 66 | $\text{BO}_3$  | 3.8             | 113000                                 | 34                        |
|     | 67 | $\text{BO}_3$  | 2.2             | 112000                                 | 32                        |
|     | 68 | B              | 0.5             | 112000                                 | 38                        |
|     | 69 | B              | 1.1             | 114000                                 | 39                        |

## 実施例 70～74

- ホウ素含有ニオブ窒化物を得るために、実施例 43 と同様な方法で作製したホウ素を 3.2 モル%含む平均粒径  $0.9\mu\text{m}$  のホウ素含有ニオブ粉 10 g を SUS 304 製の反応容器に入れ、 $300^\circ\text{C}$  で 0.5 時間～20 時間窒素を導入し続けて、ホウ素含有ニオブ窒化物を得た。この窒化物を熱電導度から窒素量を求める LECO 社製窒素量測定器を用いて窒素量を求め、別途測定した粉体の質量との比を窒化量としたところ、0.02～0.89 質量%であった。
- このようにして得られた、ホウ素含有ニオブ窒化物を実施例 43 と同様な操作で造粒、成形、焼結し、得られた焼結体を 0.1%リン酸水溶液中で、 $80^\circ\text{C}$  の温度で 200 分間、20 V の電圧で化成することにより、表面に誘電体層を形成した。この後、30%硫酸中での容量と、20%リン酸水溶液中での LC を各々測定した。その結果を表 14 に示す。

表 1 4

|     |    | ホウ素含有量<br>(モル%) | 窒素含有量<br>(質量%) | 容量<br>( $\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ ) | LC<br>( $\mu\text{A/g}$ ) |
|-----|----|-----------------|----------------|--|---------------------------|
| 実施例 | 70 | 3.2             | 0.02           | 129000                                 | 31                        |
|     | 71 | 3.2             | 0.10           | 128000                                 | 30                        |
|     | 72 | 3.2             | 0.28           | 128000                                 | 28                        |
|     | 73 | 3.2             | 0.43           | 127000                                 | 33                        |
|     | 74 | 3.2             | 0.89           | 128000                                 | 39                        |

## 実施例 7 5 ～ 7 6

ホウ素含有ニオブ粉とニオブ粉の混合物からなる焼結体を得るために実施例 4 3 と同様な方法でホウ素を 6.9 モル%含む、平均粒径  $1.0\mu\text{m}$  のホウ素含有ニオブ粉を得た。

これとは別に、ニッケル製坩堝中、 $80^\circ\text{C}$  で十分に真空乾燥したフッ化ニオブ酸カリウム  $20\text{g}$  にナトリウムをフッ化ニオブ酸カリウムの 10 倍モル量を投入し、アルゴン雰囲気下  $1000^\circ\text{C}$  で 20 時間還元反応を行った。反応後冷却させ、還元物を水洗した後に、95%硫酸、水で順次洗浄した後に真空乾燥した。さらにシリカアルミナボール入りのアルミナポットのボールミルを用いて 40 時間粉碎した後、粉碎物を 50%硝酸と 10%過酸化水素水の 3 : 2 (質量比) 混合液中に浸漬攪拌した。その後、pH が 7 になるまで充分水洗して不純物を除去し、真空乾燥した。作製したニオブ粉の平均粒径は  $1.2\mu\text{m}$  であった。

このようにして得られた、ホウ素含有ニオブ粉とニオブ粉を表 1 5 に示す割合で充分に混合し、実施例 1 と同様な方法で造粒、成形、焼結を行って焼結体を得た。この焼結体について容量、LC を各々測定した。その結果を表 1 5 に示す。

## 実施例 77～80

ホウ素含有ニオブ粉とニオブ粉の混合物からなるホウ素含有ニオブ窒化物の焼結体を得るために実施例 43 と同様な方法でホウ素を 6.9 モル%含む、平均粒径  $1.0\mu\text{m}$  のホウ素含有ニオブ粉を得た。これとは別に、ニオブインゴット 50 g を SUS 304 製の反応容器に入れ、400℃で12時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたニオブ塊を、鉄製ボールを入れた SUS 304 製のポットに入れ10時間粉碎した。さらに、この粉碎物を前述した SUS 304 製反応器に入れ、再度、前述した条件で水素化した。次に、SUS 304 製のスパイクミルに、この水素化物を水で20体積%のスラリーにしたもの及びジルコニアボールを入れ6時間湿式粉碎した。

このスラリーを遠心沈降の後、デカンテーションして粉碎物を取得した。粉碎物を  $1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、50℃の条件で真空乾燥した。続いて、水素化ニオブ粉を  $1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  の減圧下、400℃で1時間加熱し脱水素した。作製したニオブ粉の平均粒径は  $1.1\mu\text{m}$  であった。

このようにして得られた、ホウ素含有ニオブ粉とニオブ粉を任意の割合で充分に混合し、実施例 68 と同様な方法で窒化物を得た後、造粒、成形、焼結を行って焼結体を得た。この焼結体について容量、LCを各々測定した。その結果を表 15 に示す。

表 15

|     |    | ニオブ粉種 | 混合比<br>(ホウ素含有ニオブ粉<br>:ニオブ粉) | 容量<br>( $\mu\text{F} \cdot \text{V/g}$ ) | LC<br>( $\mu\text{A/g}$ ) |
|-----|----|-------|-----------------------------|--|---------------------------|
| 実施例 | 75 | 還元粉   | 90:10                       | 109000                                   | 36                        |
|     | 76 | 還元粉   | 50:50                       | 117000                                   | 28                        |
|     | 77 | 還元粉   | 10:90                       | 111000                                   | 41                        |
|     | 78 | 粉碎粉   | 80:20                       | 113000                                   | 33                        |
|     | 79 | 粉碎粉   | 40:60                       | 116000                                   | 27                        |
|     | 80 | 粉碎粉   | 20:80                       | 114000                                   | 36                        |

## 実施例 8 1 ～ 8 2

実施例 8 1 は実施例 4 3 と、実施例 8 2 は実施例 4 4 と、それぞれ同様な方法で得た焼結体を各 5 0 個用意した。これらの焼結体を 2 0 V の電圧で、  
5 0.1%リン酸水溶液を用い、2 0 0 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮  
膜を形成した。次に、6 0 %硝酸マンガンを水溶液に浸漬後 2 2 0 °C で 3 0 分  
加熱することを繰り返して、誘電体酸化皮膜上に他方の電極層として二酸化  
マンガン層を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を  
順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止  
10 して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量と L C 値の平均 (n = 各 5 0 個) を表 1 6 に示す。なお、L C 値は室温で 6.3 V、  
1 分間印加した時の値である。

## 実施例 8 3 ～ 8 4

15 実施例 8 3 は実施例 5 3 と、実施例 8 4 は実施例 4 8 と、それぞれ同様な方法で得た焼結体を各 5 0 個用意した。これらの焼結体を 2 0 V の電圧で、  
0.1%リン酸水溶液を用い、2 0 0 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮  
膜を形成した。次に、3 5 %酢酸鉛水溶液と 3 5 %過硫酸アンモニウム水溶  
液の 1 : 1 (容量比) 混合液に浸漬後、4 0 °C で 1 時間反応させることを繰  
20 り返して、誘電体酸化皮膜上に他方の電極層として二酸化鉛と硫酸鉛の混合  
層を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層  
した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チ  
ップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量と L C 値の平  
均 (n = 各 5 0 個) を表 1 6 に示す。尚、L C 値は室温で 6.3 V、1 分間印  
25 加した時の値である。



## 実施例 85～88

- 実施例 85 は実施例 58 と、実施例 86 は実施例 49 と、実施例 87 は実施例 67 と、実施例 88 は実施例 71 と、それぞれ同様な方法で得た焼結体を各 50 個用意した。これらの焼結体を 20 V の電圧で、0.1% リン酸水溶液を用い、200 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、誘電体酸化被膜の上に、過硫酸アンモニウム 10% 水溶液とアントラキノンスルホン酸 0.5% 水溶液の等量混合液を接触させた後、ピロール蒸気を触れさせる操作を少なくとも 5 回行うことによりポリピロールからなる他方の電極（対極）を形成した。
- 引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量と LC 値の平均（n = 各 50 個）を表 16 に示す。なお、LC 値は室温で 6.3 V、1 分間印加した時の値である。

15

## 実施例 89～93

- 実施例 89 は実施例 59 と、実施例 90 は実施例 50 と、実施例 91 は実施例 65 と、実施例 92 は実施例 72 と、実施例 93 は実施例 76 と、同様な方法で得た焼結体を各 50 個用意した。これらの焼結体を 20 V の電圧で、0.1% リン酸水溶液を用い、200 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、このニオブ焼結体を、過硫酸アンモニウム 25 質量% を含む水溶液（溶液 1）に浸漬した後引き上げ、80℃で 30 分乾燥させ、次いで誘電体を形成した焼結体を、3, 4-エチレンジオキシチオフェン 18 質量% を含むイソプロパノール溶液（溶液 2）に浸漬した後引き上げ、60℃の雰囲気中に 10 分放置することで酸化重合を行った。これを再び溶液 1 に浸漬し、さらに前記と同様に処理した。溶液 1 に浸漬してから酸化重合を

25

行うまでの操作を8回繰り返した後、50℃の温水で10分洗浄を行い、100℃で30分乾燥を行うことにより、導電性のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)からなる他方の電極(対極)を形成した。

引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量とLC値の平均( $n$ =各50個)を表16に示す。尚、LC値は室温で6.3V、1分間印加した時の値である。

#### 10 比較例18～20

ニッケル製坩堝中、80℃で十分に真空乾燥したフッ化ニオブ酸カリウム20gにナトリウムをフッ化ニオブ酸カリウムの10倍モル量を投入し、アルゴン雰囲気下1000℃で20時間還元反応を行った。反応後冷却させ、還元物を水洗した後に、95%硫酸、水で順次洗浄した後に真空乾燥した。さらにシリカアルミナボール入りのアルミナボットのボールミルを用いて40時間粉碎した後、粉碎物を50%硝酸と10%過酸化水素水の3:2(質量比)混合液中に浸漬攪拌した。その後、pHが7になるまで充分水洗して不純物を除去し、真空乾燥した。作製したニオブ粉の平均粒径は1.3  $\mu\text{m}$ であった。この様にして得られた、ニオブ粉30gをSUS304製の反応容器に入れ、300℃で0.5～4時間窒素を導入し続けて、ニオブ窒化物を得た。この窒化物を熱電導度から窒素量を求めるLECO社製窒素量測定器を用いて窒素量を求め、別途測定した粉体の質量との比を窒化量としたところ、0.02～0.30質量%であった。このニオブ窒化物を実施例43と同様の操作で造粒、成形、焼結を行って焼結体を得た。この様にして得た、焼結体50個について、20Vの電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、200分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、60%硝酸マンガン水溶

液に浸漬後 220℃で 30 分加熱することを繰り返して、誘電体酸化皮膜上に他方の電極層として二酸化マンガン層を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量と LC 値の平均 (n = 各 50 個) を表 16 に示す。尚、LC 値は室温で 6.3 V、1 分間印加した時の値である。

### 比較例 21 ~ 23

ニオブインゴット 50 g を SUS 304 製の反応容器に入れ、400℃で 12 時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたニオブ塊を鉄製ボールを入れた SUS 304 製のポットに入れ 10 時間粉碎した。さらに、この粉碎物を前述した SUS 304 製反応器に入れ、再度、前述した条件で水素化した。次に、SUS 304 製の湿式粉碎机 (商品名「アトライタ」) に、この水素化物を水で 20 体積%のスラリーにしたもの及びジルコニアボールを入れ 6 時間湿式粉碎した。このスラリーを遠心沈降の後、デカンテーションして粉碎物を取得した。粉碎物を  $1.33 \times 10^2$  Pa の減圧下、50℃の条件で真空乾燥した。続いて、水素化ニオブ粉を  $1.33 \times 10^{-2}$  Pa の減圧下、400℃で 1 時間加熱し脱水素した。作製したニオブ粉の平均粒径は 1.0  $\mu$ m であった。ニオブ粉 30 g を SUS 304 製の反応容器に入れ、300℃で 0.5 ~ 3 時間窒素を導入し続けて、ニオブ窒化物を得た。この窒化物を熱電導度から窒素量を求める LECO 社製窒素量測定器を用いて窒素量を求め、別途測定した粉体の質量との比を窒化量としたところ、0.03 ~ 0.28 質量%であった。このニオブ窒化物を実施例 43 と同様の操作で造粒、成形、焼結を行って焼結体を得た。この様にして得た、焼結体 50 個について、20 V の電圧で、0.1% リン酸水溶液を用い、200 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、誘電体酸化被膜の上に、過硫酸アンモニウム

- 10%水溶液とアントラキノンスルホン酸 0.5%水溶液の等量混合液を接触させた後、ピロール蒸気を触れさせる操作を少なくとも5回行うことによりポリピロールからなる他方の電極を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量とLC値の平均（n=各50個）を表16に示す。尚、LC値は室温で6.3V、1分間印加した時の値である。

表 1 6

|             |    | 窒素含有量<br>(質量%) | 容量<br>( $\mu$ F) | LC<br>( $\mu$ A) | LCが100 $\mu$ A<br>を越す個数 |
|-------------|----|----------------|------------------|------------------|-------------------------|
| 実<br>施<br>例 | 81 | -              | 529              | 17               | 0/50                    |
|             | 82 | -              | 513              | 23               | 0/50                    |
|             | 83 | -              | 690              | 53               | 0/50                    |
|             | 84 | -              | 500              | 22               | 0/50                    |
|             | 85 | -              | 480              | 21               | 0/50                    |
|             | 86 | -              | 513              | 23               | 0/50                    |
|             | 87 | -              | 520              | 25               | 0/50                    |
|             | 88 | 0.10           | 557              | 22               | 0/50                    |
|             | 89 | -              | 521              | 20               | 0/50                    |
|             | 90 | -              | 528              | 22               | 0/50                    |
|             | 91 | -              | 493              | 28               | 0/50                    |
|             | 92 | -              | 589              | 20               | 0/50                    |
|             | 93 | 0.28           | 527              | 18               | 0/50                    |
| 比<br>較<br>例 | 18 | 0.02           | 399              | 46               | 1/50                    |
|             | 19 | 0.09           | 393              | 42               | 1/50                    |
|             | 20 | 0.30           | 384              | 30               | 0/50                    |
|             | 21 | 0.03           | 454              | 48               | 1/50                    |
|             | 22 | 0.14           | 449              | 44               | 0/50                    |
|             | 23 | 0.28           | 459              | 40               | 0/50                    |

## 10 実施例 9 4

ニオブインゴット 92 g とレニウムの粉末 1.9 g を使い、アーク溶解でレニウムを 1 モル% 含むレニウム含有ニオブインゴット（合金）を作製した。

このインゴット 50 g を SUS 304 製の反応容器に入れ、400℃で10時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたレニウム含有ニオブ塊を、SUS製ボールを入れた SUS 304 製のポットに入れ10時間粉碎した。次に、SUS 304 製のスパイクミルに、この水素化物を水で20体積%のスラリーにしたもの及びジルコニアボールを入れ、10℃以下で7時間湿式粉碎した。このスラリーを遠心沈降の後、デカンテーションして粉碎物を取  
5 得した。粉碎物を  $1.33 \times 10^2$  Pa、50℃の条件で真空乾燥した。

続いて、水素化レニウム含有ニオブ粉を  $1.33 \times 10^{-2}$  Pa、400℃で1時間加熱し脱水素した。作製したレニウム含有ニオブ粉の平均粒径は1  $\mu$   
10 mであり、レニウム含有量を原子吸光分析により測定したところ、1モル%であった。このようにして得られた、レニウム含有ニオブ粉を  $4 \times 10^{-3}$  Paの減圧下、1000℃で造粒した。その後、造粒塊を解砕し、平均粒径100  $\mu$ mの造粒粉を得た。

このようにして得られた、レニウム含有ニオブ造粒粉を0.3mmφのニオブ線と共に成型し、およそ0.3cm×0.18cm×0.45cmの成型体（約0.1  
15 g）を作製した。

次にこれらの成型体を  $4 \times 10^{-3}$  Paの減圧下、1200℃で30分放置することにより焼結体を得た。得られた焼結体を、0.1%リン酸水溶液中で、80℃の温度で200分間、20Vの電圧で化成することにより、表面に誘電  
20 体層を形成した。この後、30%硫酸中での容量と、20%リン酸水溶液中での漏れ電流（以下「LC」と略す）を各々測定した。その結果を表17に示す。

#### 実施例 95～117

25 前述のセリウム、ネオジム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素、ビスマス

の少なくとも 1 種の元素を含むニオブ焼結体を作製するために、セリウム、ネオジム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素、ビスマスの粉末とニオブインゴットを任意の割合で用い、アーク溶解でセリウム、ネオジム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素、ビスマスの少なくとも 1 種の元素含有ニオブインゴットを作成した。以下、このインゴット 50 g について実施例 1 と同様な装置を用いて時間を変化させて粉碎した。この様にして得られたセリウム、ネオジム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素、ビスマス含有ニオブ粉を用い、焼結体を作成し、容量と LC を各々測定した。その結果を表 17 に示す。

漏れ電流値を最も低くする効果をもつのはレニウムであり、次に亜鉛、砒素、リン、ゲルマニウム、スズの順となる。セリウム、ネオジム、チタン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、珪素、ビスマスは、ほぼ同じ漏れ電流値を示し、スズに続く。したがって、本発明ではニオブ粉にレニウムを含有させることが最も好ましく、次に、亜鉛が好ましい。

#### 比較例 24～27

実施例 94～117 と比較するため、セリウム、ネオジム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素、ビスマスを含まない平均粒径の異なるニオブ粉 4 種を実施例 94 と同様な操作で作成した。このニオブ粉を用いて実施例 94 と同様な操作で焼結体を作成して容量と LC を測定した。その結果を表 17 に示す。

表 1 7

|             |     | 組成(モル比)                             | 平均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 容量<br>( $\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ ) | LC<br>( $\mu\text{A/g}$ ) |
|-------------|-----|-------------------------------------|---------------------------|--|---------------------------|
| 実<br>施<br>例 | 94  | Nb(99.0), Re(1.0)                   | 1.0                       | 113000                                 | 25                        |
|             | 95  | Nb(99.9), Zn(0.1)                   | 1.0                       | 105000                                 | 25                        |
|             | 96  | Nb(99.0), As(1.0)                   | 1.0                       | 104000                                 | 26                        |
|             | 97  | Nb(98.0), P(2.0)                    | 1.0                       | 105000                                 | 29                        |
|             | 98  | Nb(99.0), Ge(1.0)                   | 1.0                       | 100000                                 | 38                        |
|             | 99  | Nb(99.0), Sn(1.0)                   | 1.0                       | 101000                                 | 39                        |
|             | 100 | Nb(99.0), Ce(1.0)                   | 1.0                       | 92000                                  | 43                        |
|             | 101 | Nb(99.0), Nd(1.0)                   | 1.0                       | 94000                                  | 40                        |
|             | 102 | Nb(99.7), Ti(0.3)                   | 1.0                       | 89000                                  | 39                        |
|             | 103 | Nb(99.9), Ru(0.1)                   | 1.0                       | 90000                                  | 44                        |
|             | 104 | Nb(99.8), Rh(0.2)                   | 1.0                       | 92000                                  | 39                        |
|             | 105 | Nb(99.8), Pd(0.2)                   | 1.0                       | 88000                                  | 40                        |
|             | 106 | Nb(99.9), Ag(0.1)                   | 1.0                       | 90000                                  | 42                        |
|             | 107 | Nb(94.0), Si(6.0)                   | 1.0                       | 95000                                  | 44                        |
|             | 108 | Nb(99.8), Bi(0.2)                   | 1.0                       | 91000                                  | 42                        |
|             | 109 | Nb(95.0), Re(1.0), P(4.0)           | 1.0                       | 115000                                 | 29                        |
|             | 110 | Nb(97.0), Re(0.5), As(2.5)          | 1.0                       | 111000                                 | 27                        |
| 比<br>較<br>例 | 111 | Nb(99.0), Re(0.3), Ge(0.7)          | 1.0                       | 113000                                 | 26                        |
|             | 112 | Nb(98.5), Re(1.0), Sn(0.5)          | 1.0                       | 112000                                 | 29                        |
|             | 113 | Nb(92.0), Re(0.5), Si(7.5)          | 1.0                       | 118000                                 | 44                        |
|             | 114 | Nb(98.0), Re(0.8), Zn(0.2), Ge(1.0) | 1.0                       | 113000                                 | 22                        |
|             | 115 | Nb(99.0), Re(1.0)                   | 0.5                       | 246000                                 | 126                       |
|             | 116 | Nb(99.0), Re(1.0)                   | 0.7                       | 162000                                 | 55                        |
|             | 117 | Nb(99.0), Re(1.0)                   | 1.3                       | 96000                                  | 12                        |
|             | 24  | Nb(100)                             | 0.5                       | 182000                                 | 2120                      |
|             | 25  | Nb(100)                             | 0.7                       | 120000                                 | 1074                      |
|             | 26  | Nb(100)                             | 1.0                       | 87000                                  | 424                       |
|             | 27  | Nb(100)                             | 1.3                       | 74000                                  | 233                       |

## 実施例 118～122

- 5 レニウム含有ニオブ粉のレニウム含有量を変化させるために、アーク溶解で処理する、ニオブ量、レニウム量を変化させてレニウムを 0.01～7 モル%含む、レニウム含有ニオブインゴットを作製した。以下、各レニウム濃度を有するレニウム含有ニオブインゴット 50 g について、実施例 94 と同様な操作で焼結体を作製し、容量と LC を各々測定した。その結果を表 18 に示

す。

### 比較例 28～30

実施例 94 および 実施例 118～122 と比較するため、レニウムを 0 モル %、11 モル % 及び 18 モル % 含むレニウム含有ニオブインゴットを作製した。以下、各レニウム濃度を有するレニウム含有ニオブインゴット 50 g について、実施例 94 と同様な操作で焼結体を作製し、容量と LC を各々測定した。その結果を表 18 に示す。

表 18

|         | レニウム含有量<br>(モル%) | 平均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 焼結温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 容量<br>( $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ ) | LC<br>( $\mu\text{A}/\text{g}$ ) |
|---------|------------------|---------------------------|--------------------------------|---|----------------------------------|
| 実施例 118 | 0.01             | 1.0                       | 1200                           | 95000   | 65                               |
| 実施例 119 | 0.1              | 1.0                       | 1200                           | 106000  | 39                               |
| 実施例 94  | 1.0              | 1.0                       | 1200                           | 113000  | 25                               |
| 実施例 120 | 2.0              | 1.0                       | 1200                           | 112000  | 28                               |
| 実施例 121 | 3.0              | 1.0                       | 1200                           | 113000  | 26                               |
| 実施例 122 | 7.0              | 1.0                       | 1200                           | 109000  | 32                               |
| 比較例 28  | 0.00             | 1.0                       | 1200                           | 86000   | 420                              |
| 比較例 29  | 11.0             | 1.0                       | 1200                           | 85000   | 59                               |
| 比較例 30  | 18.1             | 1.0                       | 1200                           | 80000   | 62                               |

10

### 実施例 123～128

ニオブインゴット 100 g を SUS 304 製の反応容器に入れ、400 $^{\circ}\text{C}$  で 10 時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたニオブ塊を SUS 製ボールを入れた SUS 304 製のポットに入れ 10 時間粉碎した。次に、SUS 304 製のスパイクミルに、この水素化物を水で 20 体積 % のスラリーにしたもの及びジルコニアボールを入れ 7 時間湿式粉碎した。このスラリーを遠心沈降の後、デカンテーションして粉碎物を取得した。粉碎物を 1.33 $\times$

15



10<sup>2</sup> Pa、50℃の条件で真空乾燥した。続いて、水素化ニオブ粉を 1.33 × 10<sup>-2</sup> Pa、400℃で1時間加熱し脱水素した。作製したニオブ粉の平均粒径は 1.1 μm であった。

このニオブ粉に、平均粒径が約 1 μm の酸化レニウム、硫化レニウム、又は  
 5 レニウム金属のいずれか一種を任意の割合で混合した。この様にして得られた、レニウムを含有するニオブ粉を 4 × 10<sup>-3</sup> Pa の減圧下、1050℃で造粒した。その後、造粒塊を解砕し、平均粒径 90 μm の造粒粉を得た。このようにして得られた、レニウムを含有するニオブ造粒粉を 0.3mmφ のニオブ線と共に成型し、およそ 0.3 cm × 0.18 cm × 0.45 cm の成型体（約 0.  
 10 1 g）を作製した。次にこれらの成型体を 4 × 10<sup>-3</sup> Pa の減圧下、1200℃で30分放置することにより焼結体を得た。得られた焼結体を、0.1%リン酸水溶液中で、80℃の温度で200分間、20Vの電圧で化成することにより、表面に誘電体層を形成した。この後、30%硫酸中での容量と、20%リン酸水溶液中でのLCを各々測定した。その結果を表19に示す。

表 19

|        | レニウム種                          | レニウム含有量<br>(モル%) | 容量<br>(μF・V/g) | LC<br>(μA/g) |
|--------|--------------------------------|------------------|----------------|--------------|
| 実施例123 | ReO <sub>2</sub>               | 2.8              | 115000         | 27           |
| 実施例124 | ReO <sub>3</sub>               | 1.2              | 112000         | 25           |
| 実施例125 | Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 3.5              | 114000         | 26           |
| 実施例126 | ReS <sub>2</sub>               | 2.3              | 115000         | 29           |
| 実施例127 | Re <sub>2</sub> S <sub>7</sub> | 0.5              | 112000         | 31           |
| 実施例128 | Re                             | 1.0              | 114000         | 25           |

15

### 実施例 129 ~ 133

レニウム含有ニオブ窒化物を得るために、実施例 94 と同様な方法で作製したレニウムを 0.9 モル%含む平均粒径 0.9 μm のレニウム含有ニオブ粉 1  
 20 0 g を SUS 304 製の反応容器に入れ、300℃で 0.5 時間 ~ 20 時間窒

素を導入し続けて、レニウム含有ニオブ窒化物を得た。この窒化物を熱電導度から窒素量を求めるLECO社製窒素量測定器を用いて窒素量を求め、別途測定した粉体の質量との比を窒化量としたところ、0.02~0.79質量%であった。

- 5      このようにして得られた、レニウム含有ニオブ窒化物を実施例94と同様な操作で造粒、成型、焼結し、得られた焼結体を0.1%リン酸水溶液中で、80℃の温度で200分間、20Vの電圧で化成することにより、表面に誘電体層を形成した。この後、30%硫酸中での容量と、20%リン酸水溶液中でのLCを各々測定した。その結果を表20に示す。

表 20

|        | レニウム含有量<br>(モル%) | 窒素含有量<br>(質量%) | 容量<br>( $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ ) | LC<br>( $\mu\text{A}/\text{g}$ ) |
|--------|------------------|----------------|---|----------------------------------|
| 実施例129 | 0.9              | 0.02           | 124000  | 28                               |
| 実施例130 | 0.9              | 0.11           | 125000  | 25                               |
| 実施例131 | 0.9              | 0.27           | 125000  | 22                               |
| 実施例132 | 0.9              | 0.45           | 124000  | 22                               |
| 実施例133 | 0.9              | 0.79           | 125000  | 35                               |

10

#### 実施例134~136

- レニウム含有ニオブ粉とニオブ粉の混合物からなる焼結体を得るために実施例94と同様な方法でレニウムを10モル%含む、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のレニウム含有ニオブ粉を得た。
- 15

- これとは別に、ニッケル製坩堝中、80℃で十分に真空乾燥したフッ化ニオブ酸カリウム2000gにナトリウムをフッ化ニオブ酸カリウムの10倍モル量を投入し、アルゴン雰囲気下1000℃で20時間還元反応を行った。反応後冷却させ、還元物を水洗した後に、95%硫酸、水で順次洗浄した後に真空乾燥した。さらにシリカアルミナボール入りのアルミナポットのボールミルを用いて40時間粉碎した後、粉碎物を50%硝酸と10%過酸化水素水の3:2(質量比)混合液中に浸漬攪拌した。その後、pHが7になるまで充
- 20

分水洗して不純物を除去し、真空乾燥した。作製したニオブ粉の平均粒径は  $1.2\mu\text{m}$  であった。

このようにして得られた、レニウム含有ニオブ粉とニオブ粉を表 2 1 に示す割合で十分に混合し、実施例 9 4 と同様な方法で造粒、成型、焼結を行って焼結体を得た。この焼結体について容量、LC を各々測定した。その結果を表 2 1 に示す。

#### 実施例 1 3 7 ~ 1 3 9

レニウム含有ニオブ粉とニオブ粉の混合物からなるレニウム含有ニオブ窒化物の焼結体を得るために実施例 9 4 と同様な方法でレニウムを 1 0 モル % 含む、平均粒径  $1.0\mu\text{m}$  のレニウム含有ニオブ粉を得た。これとは別に、ニオブインゴット 5 0 g を SUS 3 0 4 製の反応容器に入れ、 $400^{\circ}\text{C}$  で 1 2 時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたニオブ塊を、鉄製ボールを入れた SUS 3 0 4 製のポットに入れ 1 0 時間粉碎した。さらに、この粉碎物を前述した SUS 3 0 4 製反応器に入れ、再度、前述した条件で水素化した。次に、SUS 3 0 4 製のスパイクミルに、この水素化物を水で 2 0 体積 % のスラリーにしたもの及びジルコニアボールを入れ 6 時間湿式粉碎した。

このスラリーを遠心沈降の後、デカンテーションして粉碎物を取得した。粉碎物を  $1.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 、 $50^{\circ}\text{C}$  の条件で真空乾燥した。続いて、水素化ニオブ粉を  $1.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$  の減圧下、 $400^{\circ}\text{C}$  で 1 時間加熱し脱水素した。作製したニオブ粉の平均粒径は  $1.1\mu\text{m}$  であった。

このようにして得られた、レニウム含有ニオブ粉とニオブ粉を任意の割合で十分に混合し、実施例 1 3 1 と同様な方法で窒化物を得た後、造粒、成型、焼結を行って焼結体を得た。この焼結体について容量、LC を各々測定した。その結果を表 2 1 に示す。

表 2 1

|        | ニオブ粉種 | 混合比<br>(レニウム含有ニオブ粉:ニオブ粉) | 容量<br>( $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ ) | LC<br>( $\mu\text{A}/\text{g}$ ) |
|--------|-------|--------------------------|---|----------------------------------|
| 実施例134 | 還元粉   | 90:10                    | 104000  | 45                               |
| 実施例135 | 還元粉   | 50:50                    | 110000  | 41                               |
| 実施例136 | 還元粉   | 10:90                    | 114000  | 26                               |
| 実施例137 | 粉碎粉   | 80:20                    | 104000  | 46                               |
| 実施例138 | 粉碎粉   | 40:60                    | 111000  | 38                               |
| 実施例139 | 粉碎粉   | 20:80                    | 115000  | 25                               |

## 実施例 1 4 0 ~ 1 4 1

- 実施例 1 4 0 は実施例 9 4 と、実施例 1 4 1 は実施例 1 1 6 と、それぞれ
- 5 同様な方法で得た焼結体を各 5 0 個用意した。これらの焼結体を 2 0 V の電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、2 0 0 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、6 0 %硝酸マンガ水溶液に浸漬後 2 2 0 °C で 3 0 分加熱することを繰り返して、誘電体酸化皮膜上に他方の電極層として二酸化マンガ層を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量と LC 値の平均 (n = 各 5 0 個) を表 2 2 に示す。尚、LC 値は室温で 6.3 V、1 分間印加した時の値である。

## 15 実施例 1 4 2 ~ 1 4 3

- 実施例 1 4 2 は実施例 9 5 と、実施例 1 4 3 は実施例 1 2 8 と、それぞれ同様な方法で得た焼結体を各 5 0 個用意した。これらの焼結体を 2 0 V の電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、2 0 0 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、3 5 %酢酸鉛水溶液と 3 5 %過硫酸アンモニウム水溶液の 1 : 1 (容量比) 混合液に浸漬後、4 0 °C で 1 時間反応させることを繰り返して、誘電体酸化皮膜上に他方の電極層として二酸化鉛と硫酸鉛
- 20

の混合層を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量とLC値の平均（ $n = 各50個$ ）を表22に示す。尚、LC値は室温で6.3V、1分間印加した時の値である。

#### 実施例144～147

実施例144は実施例96と、実施例145は実施例115と、実施例146は実施例132と、実施例147は実施例97と、それぞれ同様な方法で得た焼結体を各50個用意した。これらの焼結体を20Vの電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、200分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、誘電体酸化被膜の上に、過硫酸アンモニウム10%水溶液とアントラキノンスルホン酸0.5%水溶液の等量混合液を接触させた後、ピロール蒸気を触れさせる操作を少なくとも5回行うことによりポリピロールからなる他方の電極（対極）を形成した。

引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量とLC値の平均（ $n = 各50個$ ）を表22に示す。尚、LC値は室温で6.3V、1分間印加した時の値である。

#### 実施例148～153

実施例148は実施例114と、実施例149は実施例122と、実施例150は実施例123と、実施例151は実施例124と、実施例152は実施例131と、実施例153は実施例136と、同様な方法で得た焼結体を各50個用意した。これらの焼結体を20Vの電圧で、0.1%リン酸水溶

液を用い、200分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、このニオブ焼結体を、過硫酸アンモニウム25質量%を含む水溶液（溶液1）に浸漬した後引き上げ、80℃で30分乾燥させ、次いで誘電体を形成した焼結体を、3,4-エチレンジオキシチオフェン18質量%を含むイソプロパノール溶液（溶液2）に浸漬した後引き上げ、60℃の雰囲気  
5 10分放置することで酸化重合を行った。これを再び溶液1に浸漬し、さらに前記と同様に処理した。溶液1に浸漬してから酸化重合を行うまでの操作を8回繰り返した後、50℃の温水で10分洗浄を行い、100℃で30分乾燥を行うことにより、導電性のポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）  
10 ン）からなる他方の電極（対極）を形成した。

引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量とLC値の平均（n=各50個）を表22に示す。尚、LC値は室温で6.3V、1分間印加した時の値  
15 である。

### 比較例30～32

ニッケル製坩堝中、80℃で十分に真空乾燥したフッ化ニオブ酸カリウム2000gにナトリウムをフッ化ニオブ酸カリウムの10倍モル量を投入し、アルゴン雰囲気下1000℃で20時間還元反応を行った。反応後冷却させ、還元物を水洗した後に、95%硫酸、水で順次洗浄した後に真空乾燥した。さらにシリカアルミナボール入りのアルミナポットのボールミルを用いて40時間粉碎した後、粉碎物を50%硝酸と10%過酸化水素水の3:2（質量比）混合液中に浸漬攪拌した。その後、pHが7になるまで充分水洗して不  
25 純物を除去し、真空乾燥した。作製したニオブ粉の平均粒径は1.3μmであった。この様にして得られた、ニオブ粉30gをSUS304製の反応容器

に入れ、300℃で0.5～4時間窒素を導入し続けて、ニオブ窒化物を得た。  
この窒化物を熱電導度から窒素量を求めるLECO社製窒素量測定器を用い  
て窒素量を求め、別途測定した粉体の質量との比を窒化量としたところ、  
0.02～0.30質量%であった。このニオブ窒化物を実施例1と同様の操作で造  
5 粒、成型、焼結を行って焼結体を得た。

この様にして得た、焼結体50個について、20Vの電圧で、0.1%リン  
酸水溶液を用い、200分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成し  
た。次に、60%硝酸マンガ水溶液に浸漬後220℃で30分加熱すること  
を繰り返して、誘電体酸化皮膜上に他方の電極層として二酸化マンガ層  
10 を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層し  
た。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チッ  
プ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量とLC値の平均  
(n=各50個)を表22に示す。尚、LC値は室温で6.3V、1分間印加  
した時の値である。

15

#### 比較例33～35

ニオブインゴット50gをSUS304製の反応容器に入れ、400℃で  
12時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたニオブ塊を鉄製ボール  
を入れたSUS304製のポットに入れ10時間粉碎した。さらに、この粉  
20 砕物を前述したSUS304製反応器に入れ、再度、前述した条件で水素化  
した。次に、SUS304製の湿式粉碎機(商品名「アトライタ」)に、こ  
の水素化物を水で20体積%のスラリーにしたもの及びジルコニアボールを  
入れ6時間湿式粉碎した。このスラリーを遠心沈降の後、デカンテーション  
して粉碎物を取得した。粉碎物を $1.33 \times 10^2$  Paの減圧下、50℃の条件  
25 で真空乾燥した。続いて、水素化ニオブ粉を $1.33 \times 10^{-2}$  Paの減圧下、  
400℃で1時間加熱し脱水素した。作製したニオブ粉の平均粒径は1.0μ

mであった。ニオブ粉30gをSUS304製の反応容器に入れ、300℃で0.5～3時間窒素を導入し続けて、ニオブ窒化物を得た。この窒化物を熱電導度から窒素量を求めるLECO社製窒素量測定器を用いて窒素量を求め、別途測定した粉体の質量との比を窒化量としたところ、0.03～0.28質量%であった。このニオブ窒化物を実施例94と同様の操作で造粒、成型、焼結を行って焼結体を得た。

この様にして得た、焼結体50個について、20Vの電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、200分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、誘電体酸化被膜の上に、過硫酸アンモニウム10%水溶液とアントラキノンスルホン酸0.5%水溶液の等量混合液を接触させた後、ピロール蒸気を触れさせる操作を少なくとも5回行うことによりポリピロールからなる他方の電極を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量とLC値の平均（n＝各50個）を表22に示す。尚、LC値は室温で6.3V、1分間印加した時の値である。



表 2 2

|        | 窒素含有量<br>(質量%) | 容量<br>( $\mu F$ ) | LC<br>( $\mu A$ ) | LCが100 $\mu A$<br>を越す個数 |
|--------|----------------|-------------------|-------------------|-------------------------|
| 実施例140 | ---            | 502               | 17                | 0/50                    |
| 実施例141 | ---            | 689               | 39                | 0/50                    |
| 実施例142 | ---            | 473               | 16                | 0/50                    |
| 実施例143 | ---            | 507               | 15                | 0/50                    |
| 実施例144 | ---            | 447               | 18                | 0/50                    |
| 実施例145 | ---            | 1058              | 83                | 0/50                    |
| 実施例146 | 0.45           | 558               | 15                | 0/50                    |
| 実施例147 | ---            | 468               | 20                | 0/50                    |
| 実施例148 | ---            | 497               | 14                | 0/50                    |
| 実施例149 | ---            | 474               | 22                | 0/50                    |
| 実施例150 | ---            | 483               | 19                | 0/50                    |
| 実施例151 | ---            | 489               | 20                | 0/50                    |
| 実施例152 | 0.28           | 544               | 16                | 0/50                    |
| 実施例153 | ---            | 473               | 19                | 0/50                    |
| 比較例30  | 0.02           | 399               | 46                | 1/50                    |
| 比較例31  | 0.09           | 393               | 42                | 1/50                    |
| 比較例32  | 0.30           | 384               | 30                | 0/50                    |
| 比較例33  | 0.03           | 454               | 48                | 1/50                    |
| 比較例34  | 0.14           | 449               | 44                | 0/50                    |
| 比較例35  | 0.28           | 459               | 40                | 0/50                    |

## 実施例 1 5 4

- ニオブインゴット 184 g とランタンの粉末 2.8 g を用い、アーク溶解で
- 5 ランタンを 1 モル% 含むランタン含有ニオブインゴット (合金) を作製した。
- このインゴット 50 g を SUS 304 製の反応容器に入れ、400℃で10時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたランタン含有ニオブ塊を、SUS 製ボールを入れた SUS 304 製のポットに入れ10時間粉碎した。
- 次に、SUS 304 製のスパイクミルに、この水素化物を水で20体積%の

スラリーにしたもの及びジルコニアボールを入れ、7時間湿式粉碎した。このスラリーを遠心沈降の後、デカンテーションして粉碎物を取得した。粉碎物を  $1.33 \times 10^{-2}$  Pa、50℃の条件で減圧乾燥した。

続いて、水素化ランタン含有ニオブ粉を  $1.33 \times 10^{-2}$  Pa、400℃で1  
5 時間加熱し脱水素した。作製したランタン含有ニオブ粉の平均粒径は  $1.0 \mu\text{m}$  であり、ランタン含有量は1モル%であった。このランタン含有ニオブ粉を  $4 \times 10^{-3}$  Paの減圧下、1100℃で造粒した。その後、造粒塊を解砕し、平均粒径  $100 \mu\text{m}$ の造粒粉を得た。

このようにして得られた、ランタン含有ニオブ造粒粉を  $0.3\text{mm}\phi$  のニ  
10 オブ線と共に成型し、およそ  $0.3\text{cm} \times 0.18\text{cm} \times 0.45\text{cm}$  の成型体（約  $0.1\text{g}$ ）を作製した。

次にこれらの成型体を  $4 \times 10^{-3}$  Paの減圧下、1200℃で30分放置することにより焼結体を得た。得られた焼結体を、0.1%リン酸水溶液中で、80℃の温度で200分間、20Vの電圧で化成することにより、表面に誘電  
15 体層を形成した。この後、30%硫酸中での容量と、20%リン酸水溶液中での漏れ電流（以下「LC」と略す）を各々測定した。その結果を表23（No. 1及びNo. 2）に示す。

#### 実施例155～195

20 前述のルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、プラチナ、金、カドミウム、水銀、鉛、硫黄、セ  
25 レン、テルルの少なくとも1種の元素を含むニオブ焼結体を作製するために、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカン

ジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、プラチナ、金、カドミウム、水銀、鉛、硫黄、セレン、

5 テルルの粉末とニオブ粉末を任意の割合で用い、アーク溶解でルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリ

10 ジウム、プラチナ、金、カドミウム、水銀、鉛、硫黄、セレン、テルルの少なくとも1種の元素を含有するニオブインゴットを作成した。以下、このインゴット500gについて実施例154と同様な装置を用いて時間を変化させて粉砕した。この様にして得られたルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラ

15 セオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、プラチナ、金、カドミウム、水銀、鉛、硫黄、セレン及びテルルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するニオブ粉を用い、焼結体を作成し、容量とLCを各々

20 測定した。その結果を表23（No. 1及びNo. 2）に示す。

### 比較例36～39

実施例154～195と比較するため、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、

25 プラセオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテ

- チウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、プラチナ、金、カドミウム、水銀、鉛、硫黄、セレン、テルルを含まない平均粒径の異なるニオブ粉 4 種を実施例 1 と同様な操作で作成した。このニオブ粉を用いて実施例 1 5 4 と同様な操作で焼結体を作成して容量と LC を測定した。その結果を表 2 3 (No. 1 及び No. 2) に示す。

表 2 3 (No. 1)

|         | 組成    |          | 平均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 容量<br>( $\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ ) | LC<br>( $\mu\text{A/g}$ ) |
|---------|-------|----------|---------------------------|--|---------------------------|
|         | 元素    | モル比      |                           |  |                           |
| 実施例 154 | Nb:La | 99:1     | 1.0                       | 108000                                 | 21                        |
| 実施例 155 | Nb:La | 99:1     | 0.5                       | 228000                                 | 125                       |
| 実施例 156 | Nb:La | 99:1     | 0.7                       | 151000                                 | 55                        |
| 実施例 157 | Nb:La | 99:1     | 1.3                       | 92000                                  | 11                        |
| 実施例 158 | Nb:Sc | 99.9:0.1 | 1.0                       | 106000                                 | 36                        |
| 実施例 159 | Nb:Y  | 97:3     | 1.0                       | 106000                                 | 23                        |
| 実施例 160 | Nb:Pr | 99:1     | 1.0                       | 105000                                 | 32                        |
| 実施例 161 | Nb:Sm | 99:1     | 1.0                       | 107000                                 | 37                        |
| 実施例 162 | Nb:Eu | 99.5:0.5 | 1.0                       | 104000                                 | 39                        |
| 実施例 163 | Nb:Gd | 98.5:1.5 | 1.0                       | 103000                                 | 40                        |
| 実施例 164 | Nb:Tb | 99.8:0.2 | 1.0                       | 105000                                 | 41                        |
| 実施例 165 | Nb:Dy | 99:1     | 1.0                       | 107000                                 | 39                        |
| 実施例 166 | Nb:Ho | 99.7:0.3 | 1.0                       | 106000                                 | 44                        |
| 実施例 167 | Nb:Er | 99.5:0.5 | 1.0                       | 106000                                 | 25                        |
| 実施例 168 | Nb:Tm | 99.8:0.2 | 1.0                       | 103000                                 | 37                        |
| 実施例 169 | Nb:Yb | 97:3     | 1.0                       | 105000                                 | 26                        |
| 実施例 170 | Nb:Lu | 95:5     | 1.0                       | 104000                                 | 27                        |
| 実施例 171 | Nb:Hf | 93:7     | 1.0                       | 105000                                 | 35                        |
| 実施例 172 | Nb:V  | 99.9:0.1 | 1.0                       | 109000                                 | 48                        |
| 実施例 173 | Nb:Os | 99.9:0.1 | 1.0                       | 107000                                 | 43                        |
| 実施例 174 | Nb:Ir | 99.9:0.1 | 1.0                       | 107000                                 | 44                        |
| 実施例 175 | Nb:Pt | 99.8:0.2 | 1.0                       | 102000                                 | 37                        |
| 実施例 176 | Nb:Au | 99.8:0.2 | 1.0                       | 101000                                 | 41                        |
| 実施例 177 | Nb:Cd | 99.7:0.3 | 1.0                       | 109000                                 | 35                        |
| 実施例 178 | Nb:Hg | 99.9:0.1 | 1.0                       | 101000                                 | 43                        |
| 実施例 179 | Nb:Pb | 99.9:0.1 | 1.0                       | 102000                                 | 36                        |
| 実施例 180 | Nb:S  | 95:5     | 1.0                       | 108000                                 | 35                        |

## (No. 2)

|         |                |                    |     |        |      |
|---------|----------------|--------------------|-----|--------|------|
| 実施例 181 | Nb:Se          | 99:1               | 1.0 | 108000 | 35   |
| 実施例 182 | Nb:Te          | 98:2               | 1.0 | 107000 | 28   |
| 実施例 183 | Nb:Hf:Lu       | 92.9:7:0.1         | 0.7 | 145000 | 75   |
| 実施例 184 | Nb:Cs          | 99.95:0.05         | 0.7 | 153000 | 120  |
| 実施例 185 | Nb:Y:Mg        | 97.99:2:0.01       | 0.7 | 150000 | 81   |
| 実施例 186 | Nb:Er:Sr       | 95.9:4:0.1         | 0.7 | 146000 | 132  |
| 実施例 187 | Nb:Yb:Ba       | 96.9:3:0.1         | 0.7 | 151000 | 143  |
| 実施例 188 | Nb:La:Hf       | 93:1:6             | 0.5 | 210000 | 133  |
| 実施例 189 | Nb:Y:La:Lu     | 97.5:1:1:0.5       | 0.5 | 225000 | 156  |
| 実施例 190 | Nb:La:Er:Yb    | 96.5:2:0.5:1       | 0.5 | 208000 | 161  |
| 実施例 191 | Nb:Hf:Te       | 93:1:5:1           | 0.5 | 213000 | 171  |
| 実施例 192 | Nb:Y:Os:Ir     | 96.5:2:0.5:1       | 1.0 | 107000 | 45   |
| 実施例 193 | Nb:La:Cd:S     | 93.4:1.5:0.1:5     | 1.0 | 106000 | 39   |
| 実施例 194 | Nb:Er:Hf:Te    | 95:0.5:4:0.5       | 0.7 | 154000 | 66   |
| 実施例 195 | Nb:Gd:Yb:Lu:Se | 98:0.5:0.5:0.5:0.5 | 0.7 | 143000 | 78   |
| 比較例 36  | Nb             | 100                | 0.5 | 182000 | 2120 |
| 比較例 37  | Nb             | 100                | 0.7 | 120000 | 1074 |
| 比較例 38  | Nb             | 100                | 1.0 | 87000  | 424  |
| 比較例 39  | Nb             | 100                | 1.3 | 74000  | 233  |

## 実施例 196～202

ランタン含有量の異なるランタン含有ニオブ粉を得るために、アーク溶解で処理する、ニオブ量、ランタン量を変えて、ランタンを 0.01～20 モル% 含む、ランタン含有ニオブインゴットを作製した。以下、各ランタン濃度を有するランタン含有ニオブインゴット 500 g について、実施例 154 と同様な操作で焼結体を作製し、容量と LC を各々測定した。その結果を表 24 に示す。

表 2 4

|        | ランタン含有量<br>(モル%) | 平均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 焼結温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 容量<br>( $\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ ) | LC<br>( $\mu\text{A/g}$ ) |
|--------|------------------|---------------------------|--------------------------------|--|---------------------------|
| 比較例38  | 0.00             | 1.0                       | 1200                           | 87000                                  | 424                       |
| 実施例196 | 0.01             | 1.0                       | 1200                           | 95000                                  | 65                        |
| 実施例197 | 0.1              | 1.0                       | 1200                           | 106000                                 | 33                        |
| 実施例154 | 1                | 1.0                       | 1200                           | 108000                                 | 21                        |
| 実施例198 | 2                | 1.0                       | 1200                           | 110000                                 | 23                        |
| 実施例199 | 3                | 1.0                       | 1200                           | 109000                                 | 23                        |
| 実施例200 | 7                | 1.0                       | 1200                           | 109000                                 | 30                        |
| 実施例201 | 11               | 1.0                       | 1200                           | 85000                                  | 59                        |
| 実施例202 | 20               | 1.0                       | 1200                           | 79000                                  | 66                        |

## 実施例203～207

- ニオブインゴット1000gをSUS304製の反応容器に入れ、400℃で
- 5 10時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたニオブ塊をSUS製ボールを入れたSUS304製のポットに入れ10時間粉碎した。次に、得られた水素化物を水で20体積%のスラリーとし、ジルコニアボールと共に、SUS304製のスパイクミルに入れ、7時間湿式粉碎した。このスラリーを遠心沈降の後、デカンテーションして粉碎物を取得した。粉碎物を $1.3 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、50℃の条件で減圧乾燥した。続いて、水素化ニオブ粉を $1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、400℃で1時間加熱し脱水素した。作製したニオブ粉の平均粒径は $1.0 \mu\text{m}$ であった。このニオブ粉に、平均粒径が約 $1 \mu\text{m}$ の酸化ランタン、蓚酸ランタン、水素化ランタン、硝酸ランタン、またはランタン（金属）のいずれか1種を任意の割合で混合した。この様にして得られた、
- 15 ランタンを含有するニオブ粉を $4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の減圧下、1050℃で造粒した。その後、造粒塊を解砕し、平均粒径 $90 \mu\text{m}$ の造粒粉を得た。このようにして得られた、ランタンを含有するニオブ造粒粉を $0.3\text{mm}\phi$ のニオブ線と共

に成型し、およそ $0.3\text{ cm} \times 0.18\text{ cm} \times 0.45\text{ cm}$ の成型体（約 $0.1\text{ g}$ ）を作製した。次にこれらの成型体を $4 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ の減圧下、 $1250^\circ\text{C}$ で30分放置することにより焼結体を得た。得られた焼結体を、0.1%リン酸水溶液中で、 $80^\circ\text{C}$ の温度で200分間、20Vの電圧で化成することにより、表面に誘電体層を形成した。この後、30%硫酸中での容量と、20%リン酸水溶液中でのLCを各々測定した。その結果を表25に示す。

表 25

|        | ランタン種   | ランタン含有量<br>(モル%) | 容量<br>( $\mu\text{F} \cdot \text{V/g}$ ) | LC<br>( $\mu\text{A/g}$ ) |
|--------|---------|------------------|--|---------------------------|
| 実施例203 | 酸化ランタン  | 0.5              | 109000                                   | 29                        |
| 実施例204 | 碳酸ランタン  | 1.2              | 112000                                   | 23                        |
| 実施例205 | 水素化ランタン | 3.5              | 113000                                   | 22                        |
| 実施例206 | 硝酸ランタン  | 0.8              | 108000                                   | 29                        |
| 実施例207 | ランタン    | 1.1              | 108000                                   | 26                        |

#### 実施例208～212

ランタン含有ニオブ窒化物を得るために、実施例154と同様な方法で作製したランタンを0.9モル%含む平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ のランタン含有ニオブ粉 $10\text{ g}$ をSUS304製の反応容器に入れ、 $300^\circ\text{C}$ で0.5時間～20時間窒素を導入し続けて、ランタン含有ニオブ窒化物を得た。この窒化物を熱電導度から窒素量を求めるLECO社製窒素量測定器を用いて窒素量を求め、別途測定した粉体の質量との比を窒化量としたところ、0.02～0.81質量%であった。

このようにして得られた、ランタン含有ニオブ窒化物を実施例154と同様な操作で造粒、成型、焼結し、得られた焼結体を0.1%リン酸水溶液中で、 $80^\circ\text{C}$ の温度で200分間、20Vの電圧で化成することにより、表面に誘

電体層を形成した。この後、30%硫酸中での容量と、20%リン酸水溶液中でのLCを各々測定した。その結果を表26に示す。

表 2 6

|        | ランタン含有量<br>(モル%) | 窒素含有量<br>(質量%) | 容量<br>( $\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ ) | LC<br>( $\mu\text{A/g}$ ) |
|--------|------------------|----------------|--|---------------------------|
| 実施例208 | 0.9              | 0.02           | 120000                                 | 29                        |
| 実施例209 | 0.9              | 0.12           | 122000                                 | 19                        |
| 実施例210 | 0.9              | 0.26           | 121000                                 | 19                        |
| 実施例211 | 0.9              | 0.45           | 124000                                 | 23                        |
| 実施例212 | 0.9              | 0.81           | 120000                                 | 24                        |

#### 5 実施例213～215

ランタン含有ニオブ粉とニオブ粉の混合物からなる焼結体を得るために実施例154と同様な方法でランタンを10モル%含む、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のランタン含有ニオブ粉を得た。

これとは別に、ニッケル製坩堝中、80℃で十分に減圧乾燥したフッ化ニ  
 10 オブ酸カリウム2000gにナトリウムをフッ化ニオブ酸カリウムの10倍モル  
 量を投入し、アルゴン雰囲気下1000℃で20時間還元反応を行った。反応後  
 冷却させ、還元物を水洗した後に、95%硫酸、水で順次洗浄した後に減圧  
 乾燥した。さらにシリカアルミナボール入りのアルミナポットのボールミル  
 を用いて40時間粉碎した後、粉碎物を50%硝酸と10%過酸化水素水の  
 15 3:2(質量比)混合液中に浸漬攪拌した。その後、pHが7になるまで充  
 分水洗して不純物を除去し、減圧乾燥した。作製したニオブ粉の平均粒径は  
 $1.2\mu\text{m}$ であった。

このようにして得られた、ランタン含有ニオブ粉とニオブ粉を表27に示  
 す割合で充分に混合し、実施例154と同様な方法で造粒、成型、焼結を行



って焼結体を得た。この焼結体について容量、LCを各々測定した。その結果を表27に示す。

#### 実施例216～218

- 5      ランタン含有ニオブ粉とニオブ粉の混合物からなるランタン含有ニオブ窒化物の焼結体を得るために実施例1と同様な方法でランタンを10モル%含む、平均粒径  $1.0\mu\text{m}$  のランタン含有ニオブ粉を得た。これとは別に、ニオブインゴット50gをSUS304製の反応容器に入れ、400℃で12時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたニオブ塊を、鉄製ボールを入れたSUS304製のポットに入れ10時間粉碎した。さらに、この粉碎物を前述したSUS304製反応器に入れ、再度、前述した条件で水素化した。次に、SUS304製のスパイクミルに、この水素化物を水で20体積%のスラリーにしたもの及びジルコニアボールを入れ6時間湿式粉碎した。
- 10

- このスラリーを遠心沈降の後、デカンテーションして粉碎物を取得した。
- 15      粉碎物を  $1.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 、50℃の条件で減圧乾燥した。続いて、水素化ニオブ粉を  $1.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$  の減圧下、400℃で1時間加熱し脱水素した。作製したニオブ粉の平均粒径は  $1.1\mu\text{m}$  であった。

- このようにして得られた、ランタン含有ニオブ粉とニオブ粉を任意の割合で十分に混合し、実施例210と同様な方法で窒化物を得た後、造粒、成型、
- 20      焼結を行って焼結体を得た。この焼結体について容量、LCを各々測定した。その結果を表27に示す。

表 2 7

|        | 混合比<br>(ランタン含有ニオブ粉:ニオブ粉) | 容量<br>( $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ ) | LC<br>( $\mu\text{A}/\text{g}$ ) |
|--------|--------------------------|---|----------------------------------|
| 実施例213 | 90:10                    | 91000   | 41                               |
| 実施例214 | 50:50                    | 102000  | 30                               |
| 実施例215 | 10:90                    | 108000  | 22                               |
| 実施例216 | 80:20                    | 94000   | 34                               |
| 実施例217 | 40:60                    | 102000  | 25                               |
| 実施例218 | 20:80                    | 108000  | 19                               |

## 実施例 2 1 9 ～ 2 2 0

実施例 2 1 9 は実施例 1 5 4 と、実施例 2 2 0 は実施例 1 8 2 と、それぞれ同様な方法で得た焼結体を各 5 0 個用意した。これらの焼結体を 2 0 V の電圧で、0.1 % リン酸水溶液を用い、6 時間電解酸化して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、6 0 % 硝酸マンガン水溶液に浸漬後 2 2 0 °C で 3 0 分加熱することを繰り返して、誘電体酸化皮膜上に他方の電極層として二酸化マンガン層を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量と LC 値の平均 ( $n =$  各 5 0 個) を表 2 8 に示す。なお、LC 値は室温で 6.3 V、1 分間印加した時の値である。

## 15 実施例 2 2 1 ～ 実施例 2 2 2

実施例 2 2 1 は実施例 1 5 9 と、実施例 2 2 2 は実施例 2 0 4 と、それぞれ同様な方法で得た焼結体を各 5 0 個用意した。これらの焼結体を 2 0 V の電圧で、0.1 % リン酸水溶液を用い、6 時間電解酸化して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、3 5 % 酢酸鉛水溶液と 3 5 % 過硫酸アンモニウム

水溶液の 1 : 1 (容量比) 混合液に浸漬後、40℃で 1 時間反応させることを繰り返して、誘電体酸化皮膜上に他方の電極層として二酸化鉛と硫酸鉛の混合層を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、

5 チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量と LC 値の平均 (n = 各 50 個) を表 28 に示す。なお、LC 値は室温で 6.3V、1 分間印加した時の値である。

#### 実施例 223 ~ 226

10 実施例 223 は実施例 167 と、実施例 224 は実施例 189 と、実施例 225 は実施例 211 と、実施例 226 は実施例 215 と、それぞれ同様な方法で得た焼結体を各 50 個用意した。これらの焼結体を 20V の電圧で、0.1% リン酸水溶液を用い、6 時間電解酸化して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、誘電体酸化被膜の上に、過硫酸アンモニウム 10% 水溶液

15 とアントラキノンスルホン酸 0.5% 水溶液の等量混合液を接触させた後、ピロール蒸気を触れさせる操作を少なくとも 5 回行うことによりポリピロールからなる他方の電極 (対極) を形成した。

引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コン

20 デンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量と LC 値の平均 (n = 各 50 個) を表 28 に示す。なお、LC 値は室温で 6.3V、1 分間印加した時の値である。

#### 実施例 227 ~ 231

25 実施例 227 は実施例 170 と、実施例 228 は実施例 191 と、実施例 229 は実施例 205 と、実施例 230 は実施例 210 と、実施例 231 は

実施例 218 と、同様な方法で得た焼結体を各 50 個用意した。これらの焼結体を 20 V の電圧で、0.1% リン酸水溶液を用い、6 時間電解酸化して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、このニオブ焼結体を、過硫酸アンモニウム 25 質量% を含む水溶液（溶液 1）に浸漬した後引き上げ、80℃  
5 で 30 分乾燥させ、次いで誘電体を形成した焼結体を、3, 4-エチレンジオキシチオフエン 18 質量% を含むイソプロパノール溶液（溶液 2）に浸漬した後引き上げ、60℃ の雰囲気中に 10 分放置することで酸化重合を行った。これを再び溶液 1 に浸漬し、さらに前記と同様に処理した。溶液 1 に浸漬してから酸化重合を行うまでの操作を 8 回繰り返した後、50℃ の温水で 10  
10 分洗浄を行い、100℃ で 30 分乾燥を行うことにより、導電性のポリ（3, 4-エチレンジオキシチオフエン）からなる他方の電極（対極）を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量と LC 値の平均（n = 各 5  
15 0 個）を表 28 に示す。なお、LC 値は室温で 6.3 V、1 分間印加した時の値である。

#### 比較例 40 ~ 42

ニッケル製坩堝中、80℃ で十分に減圧乾燥したフッ化ニオブ酸カリウム  
20 2000 g にナトリウムをフッ化ニオブ酸カリウムの 10 倍モル量を投入し、アルゴン雰囲気下 1000℃ で 20 時間還元反応を行った。反応後冷却させ、還元物を水洗した後に、95% 硫酸、水で順次洗浄した後に減圧乾燥した。さらにシリカアルミナボール入りのアルミナポットのボールミルを用いて 40 時間粉碎した後、粉碎物を 50% 硝酸と 10% 過酸化水素水の 3 : 2（質量  
25 比）混合液中に浸漬攪拌した。その後、pH が 7 になるまで充分水洗して不純物を除去し、減圧乾燥した。作製したニオブ粉の平均粒径は 1.3 μm であ

った。この様にして得られた、ニオブ粉 30 g を SUS 304 製の反応容器に入れ、300℃で0.5～4時間窒素を導入し続けて、ニオブ窒化物を得た。この窒化物を熱電導度から窒素量を求める LECO 社製窒素量測定器を用いて窒素量を求め、別途測定した粉体の質量との比を窒化量としたところ、

5 0.02～0.30 質量%であった。このニオブ窒化物を実施例 154 と同様の操作で造粒、成型、焼結を行って焼結体を得た。この様にして得た、焼結体 50 個について、20 V の電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、6 時間電解酸化して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、60%硝酸マンガ水溶液に浸漬後 220℃で30分加熱することを繰り返して、誘電体酸化皮膜上に

10 他方の電極層として二酸化マンガ層を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量と LC 値の平均 (n=各 50 個) を表 28 に示す。なお、LC 値は室温で 6.3 V、1 分間印加した時の値である。

15

#### 比較例 43～45

ニオブインゴット 50 g を SUS 304 製の反応容器に入れ、400℃で12時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたニオブ塊を鉄製ボールを入れた SUS 304 製のポットに入れ10時間粉碎した。さらに、この粉

20 砕物を前述した SUS 304 製反応器に入れ、再度、前述した条件で水素化した。次に、SUS 304 製の湿式粉碎機 (商品名「アトライタ」) に、この水素化物を水で 20 体積%のスラリーにしたもの及びジルコニアボールを入れ6時間湿式粉碎した。このスラリーを遠心沈降の後、デカンテーションして粉碎物を取得した。粉碎物を  $1.33 \times 10^2$  Pa の減圧下、50℃の条件

25 で減圧乾燥した。続いて、水素化ニオブ粉を  $1.33 \times 10^{-2}$  Pa の減圧下、400℃で1時間加熱し脱水素した。作製したニオブ粉の平均粒径は  $1.0 \mu$

mであった。ニオブ粉30gをSUS304製の反応容器に入れ、300℃で0.5～3時間窒素を導入し続けて、ニオブ窒化物を得た。この窒化物を熱電導度から窒素量を求めるLECO社製窒素量測定器を用いて窒素量を求め、別途測定した粉体の質量との比を窒化量としたところ、0.03～0.28質量%であった。このニオブ窒化物を実施例154と同様の操作で造粒、成型、焼結を行って焼結体を得た。この様にして得た、焼結体50個について、20Vの電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、6時間電解酸化して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、誘電体酸化被膜の上に、過硫酸アンモニウム10%水溶液とアントラキノンスルホン酸0.5%水溶液の等量混合液を接触させた後、ピロール蒸気を触れさせる操作を少なくとも5回行うことによりポリピロールからなる他方の電極を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量とLC値の平均(n=各50個)を表28に示す。なお、LC値は室温で6.3V、1分間印加した時の値である。

表 2 8

|        | 窒素含有量<br>(質量%) | 容量<br>( $\mu$ F) | LC<br>( $\mu$ A) | LCが100 $\mu$ A<br>を越す個数 |
|--------|----------------|------------------|------------------|-------------------------|
| 実施例219 | ----           | 486              | 15               | 0/50                    |
| 実施例220 | ----           | 471              | 20               | 0/50                    |
| 実施例221 | ----           | 482              | 16               | 0/50                    |
| 実施例222 | ----           | 504              | 17               | 0/50                    |
| 実施例223 | ----           | 480              | 18               | 0/50                    |
| 実施例224 | ----           | 1012             | 109              | 0/50                    |
| 実施例225 | 0.45           | 546              | 16               | 0/50                    |
| 実施例226 | ----           | 488              | 15               | 0/50                    |
| 実施例227 | ----           | 463              | 19               | 0/50                    |
| 実施例228 | ----           | 937              | 119              | 0/50                    |
| 実施例229 | ----           | 509              | 15               | 0/50                    |
| 実施例230 | 0.26           | 532              | 12               | 0/50                    |
| 実施例231 | ----           | 491              | 13               | 0/50                    |
| 比較例40  | 0.02           | 398              | 47               | 4/50                    |
| 比較例41  | 0.08           | 392              | 41               | 3/50                    |
| 比較例42  | 0.30           | 383              | 40               | 0/50                    |
| 比較例43  | 0.03           | 455              | 47               | 2/50                    |
| 比較例44  | 0.15           | 444              | 43               | 0/50                    |
| 比較例45  | 0.28           | 460              | 41               | 0/50                    |

実施例 2 3 2 ~ 2 3 8、比較例 4 6 ~ 4 8

コンデンサの耐熱性を以下のように測定した。

- 5 表 2 9 に示した各実施例または各比較例で作成したコンデンサをそれぞれ 5 0 個を用意し、厚さ 1.5mm の積層基板にハンダとともに搭載して 2 3 0 °C のリフロー炉を 3 0 秒かけて通過させ、これを 3 回繰り返した。

- ここで、コンデンサは、リフロー炉通過時に約 2 3 0 °C × 3 0 秒 × 3 回加熱され、実用的な熱履歴（例えば、基板の表面に実装した部品のハンダ付け、  
10 基板の裏面に実装した部品のハンダ付け、後付部品のハンダ付けを実施した場合の 3 回のハンダ付け熱履歴など）に対しての評価がなされる。

リフロー炉を通過させる前と 3 回通過した後の LC 値を測定し、その平均

値及びその増加率（リフロー後のLC値／リフロー前のLC値）を表29に示した。本発明のコンデンサは、LC増加率が5倍以下、好ましくは3倍以下であり、リフロー後のLC値も100  $\mu$ Aを越すものは無かった。

表 2 9

|            | コンデンサ構成                 | チップ作成<br>実施例<br>(比較例) | リフロー<br>前 LC/後 LC<br>( $\mu$ A) | LC<br>増加<br>率 | LC が <sup>3</sup><br>100 $\mu$ A<br>を越す<br>個数 |
|------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------------|---------------|---|
|            | 陽極種／陰極種                 |                       |                                 |               |   |
| 実施例<br>232 | Nb-W/MnO <sub>2</sub>   | 実施例 34                | 25/55                           | 2.2 倍         | 0/50  |
| 実施例<br>233 | Nb-B/MnO <sub>2</sub>   | 実施例 81                | 17/39                           | 2.3 倍         | 0/50  |
| 実施例<br>234 | Nb-B-Al/ポリピ<br>ロール      | 実施例 86                | 23/51                           | 2.2 倍         | 0/50  |
| 実施例<br>235 | Nb-Re-Zn-Ge/<br>ポリチオフェン | 実施例 148               | 14/35                           | 2.3 倍         | 0/50  |
| 実施例<br>236 | Nb-Y/PbO <sub>2</sub>   | 実施例 221               | 16/38                           | 2.4 倍         | 0/50  |
| 実施例<br>237 | Nb-La/ポリチオ<br>フェン       | 実施例 230               | 12/30                           | 2.5 倍         | 0/50  |
| 実施例<br>238 | Nb-Nd/ポリチオ<br>フェン       | * 1                   | 21/39                           | 1.9 倍         | 0/50  |
| 比較例<br>46  | Nb/MnO <sub>2</sub>     | 比較例 40                | 47/277                          | 5.9 倍         | 50/50   |
| 比較例<br>47  | Nb/MnO <sub>2</sub>     | 比較例 42                | 40/208                          | 5.2 倍         | 50/50   |
| 比較例<br>48  | Nb/ポリピロール               | 比較例 45                | 41/209                          | 5.1 倍         | 50/50   |

\* 1 実施例 101 と同様な方法で得た焼結体を用い、実施例 148 と同様にチップ型コンデンサを作成した。



## 請求の範囲

1. クロム、モリブデン、タングステン、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、  
インジウム、タリウム、セリウム、ネオジム、チタン、レニウム、ルテニウ  
ム、ロジウム、パラジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、  
5 砒素、ビスマス、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、  
バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジム、サマリ  
ウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミ  
ウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、  
10 パナジウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、カドミウム、水銀、鉛、  
セレン及びテルルからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むこと  
を特徴とするコンデンサ用ニオブ粉。
2. クロム、モリブデン、タングステンからなる群から選ばれた少なくとも  
15 1種の元素を含む請求の範囲1記載のコンデンサ用ニオブ粉。
3. 少なくとも1種の元素が、タングステンである請求の範囲2記載のコン  
デンサ用ニオブ粉。
- 20 4. 少なくとも一種の元素が、クロム及びタングステンである請求の範囲2  
記載のコンデンサ用ニオブ粉。
5. ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム及びタリウムからなる群  
から選ばれる少なくとも1種の元素を含む請求の範囲1記載のコンデンサ用  
25 ニオブ粉。

6. 少なくとも1種の元素が、ホウ素である請求の範囲5記載のコンデンサ用ニオブ粉。
7. 少なくとも1種の元素が、アルミニウムである請求の範囲5記載のコン  
5 デンサ用ニオブ粉。
8. セリウム、ネオジム、チタン、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラ  
ジウム、銀、亜鉛、珪素、ゲルマニウム、スズ、リン、砒素及びビスマスか  
らなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む請求の範囲1記載のコン  
10 デンサ用ニオブ粉。
9. レニウム、亜鉛、ヒ素、リン、ゲルマニウム、スズ及びネオジムからな  
る群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む請求の範囲8記載のコンデン  
サ用ニオブ粉。  
15
10. 少なくとも1種の元素が、レニウムである請求の範囲9記載のコンデ  
ンサ用ニオブ粉。
11. 少なくとも1種の元素が、ネオジムである請求の範囲9記載のコンデ  
20 ンサ用ニオブ粉。
12. 少なくとも1種の元素が、亜鉛である請求の範囲9記載のコンデンサ  
用ニオブ粉。
- 25 13. ルビジウム、セシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、  
スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジム、サマリウム、ユー

ロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、バナジウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、カドミウム、水銀、鉛、セレン及びテルルからなる群から選ばれた少なくとも１種の元素を含む請求の範囲１記載のコンデンサ用ニオブ粉。

１４．ランタン、イットリウム、エルビウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選ばれた少なくとも１種の元素を含む請求の範囲１３記載のコンデンサ用ニオブ粉。

10

１５．少なくとも１種の元素が、ランタンである請求の範囲１４記載のコンデンサ用ニオブ粉。

１６．少なくとも１種の元素が、イットリウムである請求の範囲１４記載のコンデンサ用ニオブ粉。

15

１７．元素が、ニオブ粉中１０モル％以下の量含まれている請求の範囲１乃至１６のいずれか１項に記載のニオブ粉。

１８．元素が、ニオブ粉中０．０１～１０モル％の量含まれている請求の範囲１７記載のニオブ粉。

20

１９．元素が、ニオブ粉中０．１～７モル％の範囲で含まれている請求の範囲１８記載のニオブ粉。

25

２０．ニオブ粉の平均粒径が、０．０５μｍ～５μｍの範囲である請求の範囲１

乃至 16 のいずれか 1 項に記載のニオブ粉。

21. ニオブ粉の平均粒径が、 $0.2\mu\text{m} \sim 4\mu\text{m}$  の範囲である請求の範囲 20 記載のニオブ粉。

5

22. ニオブ粉の BET 比表面積が、 $0.5 \sim 40\text{m}^2/\text{g}$  の範囲である請求の範囲 1 乃至 16 のいずれか 1 項に記載のニオブ粉。

23. ニオブ粉の BET 比表面積が、 $1 \sim 20\text{m}^2/\text{g}$  の範囲である請求の範囲 22 に記載のニオブ粉。

10

24. さらに、窒素、炭素、ホウ素及び硫黄元素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む請求の範囲 2、3、4、7、8、9、10、11、12、13、14、15 及び 16 のいずれか 1 項に記載のニオブ粉。

15

25. さらに、窒素、炭素及び硫黄元素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む請求の範囲 5 または 6 に記載のニオブ粉。

26. 窒素、炭素、ホウ素及び硫黄の元素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素の含有量が、 $200,000\text{ppm}$  以下である請求の範囲 24 または 25 に記載のニオブ粉。

20

27. 窒素、炭素、ホウ素及び硫黄の元素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素の含有量が、 $50\text{ppm} \sim 200,000\text{ppm}$  である請求の範囲 26 に記載のニオブ粉。

25

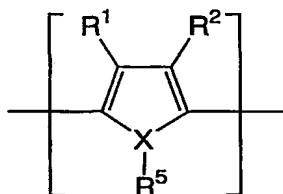
28. 請求の範囲1乃至27のいずれか1項に記載のニオブ粉を造粒して得られる平均粒径が $10\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ のニオブ造粒物。
29. 平均粒径が $30\mu\text{m}$ ～ $250\mu\text{m}$ である請求の範囲28記載のニオブ  
5 造粒物。
30. 請求の範囲1乃至27のいずれか1項に記載のニオブ粉を焼結して得られる焼結体。
- 10 31. 請求の範囲28または29に記載のニオブ造粒物を焼結して得られる焼結体。
32. 請求の範囲30または31に記載のニオブ焼結体を一方の電極とし、前記焼結体表面上に形成された誘電体と、前記誘電体上に設けられた他方の  
15 電極とから構成されるコンデンサ。
33. 誘電体の主成分が酸化ニオブである請求の範囲32に記載のコンデンサ。
- 20 34. 酸化ニオブが、電解酸化により形成されたものである請求の範囲33に記載のコンデンサ。
35. 他方の電極が、電解液、有機半導体及び無機半導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の材料である請求の範囲32に記載のコンデンサ。
- 25 36. 他方の電極が有機半導体からなり、該有機半導体がベンゾピロリン4

量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体及び導電性高分子からなる群より選ばれる少なくとも1種の方法である請求の範囲32に記載のコンデンサ。

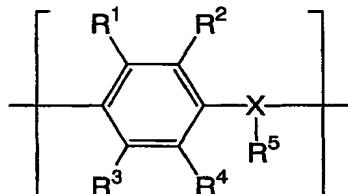
5

37. 導電性高分子が、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン及びこれらの置換誘導体から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲36に記載のコンデンサ。

10 38. 導電性高分子が、下記一般式(1)または一般式(2)



(1)



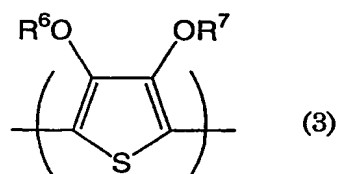
(2)

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに同一であっても相違してもよく、各々水素原子、炭素数1～10の直鎖もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基あるいはアルキルエステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シア  
 15 ノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、 $CF_3$ 基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価基を表わす。 $R^1$ と $R^2$ 及び $R^3$ と $R^4$ の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭  
 20 化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよい。前記環状結合鎖には、カルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意の位置に含んでもよい。Xは酸素、硫黄また

は窒素原子を表わし、 $R^5$ はXが窒素原子の時のみ存在して、独立して水素原子または炭素数1～10の直鎖もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基を表わす。)で示される繰り返し単位を含む重合体に、ドーパントをドーピングした導電性高分子である請求の範囲36に記載のコンデンサ。

5

39. 導電性高分子が、下記一般式(3)



(式中、 $R^6$ 及び $R^7$ は、互いに同一であっても相違してもよく、各々水素原子、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素原子を含む少なくとも1つ以上の5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。)で示される繰り返し単位を含む導電性高分子である請求の範囲38記載のコンデンサ。

20

40. 前記一般式(3)で示される繰り返し単位を含む導電性高分子が、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)である請求の範囲39記載のコンデンサ。

41. 他方の電極が、層状構造を有する有機半導電体からなる請求の範囲36記載のコンデンサ。

4 2. 他方の電極が、有機スルホン酸アニオンをドーパントとして含んだ有機半導体材料である請求の範囲 3 6 記載のコンデンサ。

5 4 3. ニオブ粉を、液体窒化、イオン窒化、及びガス窒化の方法からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の方法により表面処理することを特徴とする請求の範囲 2 4 または 2 5 に記載の窒素を含むニオブ粉の製造方法。

4 4. ニオブ粉を、ガス炭化、固相炭化、及び液体炭化の方法からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の方法により表面処理することを特徴とする請求  
10 の範囲 2 4 または 2 5 に記載の炭素を含むニオブ粉の製造方法。

4 5. ニオブ粉を、ガスホウ化、及び固相ホウ化の方法からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の方法により表面処理することを特徴とする請求の範囲  
15 2 4 記載のホウ素を含むニオブ粉の製造方法。

4 6. ニオブ粉を、ガス硫化、イオン硫化、及び固相硫化の方法からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の方法により表面処理することを特徴とする請求の範囲 2 4 または 2 5 記載の硫黄を含むニオブ粉の製造方法。  
20

4 7. 請求の範囲 3 2 乃至 4 2 のいずれか 1 項に記載のコンデンサを使用した電子回路。

4 8. 請求の範囲 3 2 乃至 4 2 のいずれか 1 項に記載のコンデンサを使用した電子機器。  
25



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06857

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<br>Int.Cl. <sup>7</sup> H01G 9/042, H01G 9/052  |  |  |
|---|--|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |  |  |
| B. FIELDS SEARCHED<br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>Int.Cl. <sup>7</sup> H01G 9/042, H01G 9/052  |  |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001<br>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001   |  |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  |  |  |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  |  |  |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                         | Relevant to claim No.  |
| X   | JP 48-25859 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.),<br>04 April, 1973 (04.04.73),<br>page 2 (Family: none) | 1-17, 30,<br>32-35   |
| Y   |  | 24-26, 36-43,<br>47-48   |
| X   | JP 63-216901 A (Cabot Corporation),<br>09 September, 1988 (09.09.88),<br>Claims                            | 1-17, 30, 32-35  |
| Y   | & US 004722756 A1 & GB 002201427 A<br>& FR 002611368 A & DE 003737016 A<br>& ES 002006217 A                | 24-26, 36-43,<br>47-48   |
| X   | JP 60-152016 A (Hermann C. Starck Berlin),<br>10 August, 1985 (10.08.85),<br>Claims; working example 2     | 1-17, 30, 32-35  |
| Y   | & DE 003336453 A & GB 002147611 A<br>& US 004548672 A1   | 24-26, 36-43,<br>47-48   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.  |  |  |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |  |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>31 October, 2001 (31.10.01)  |  | Date of mailing of the international search report<br>13 November, 2001 (13.11.01) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office  |  | Authorized officer   |
| Facsimile No.   |  | Telephone No.  |

BEST AVAILABLE COPY

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06857

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | JP 10-340831 A (Nippon Chemi-Con Corporation),<br>22 December, 1998 (22.12.98),<br>Claims (Family: none)   | 36-40                 |
| Y         | JP 2000-188243 A (Showa Denko K.K.),<br>04 July, 2000 (04.07.00),<br>Par. No. [0006]<br>& WO 00/036617 A1 & AU 001684600 A                                       | 24-26, 43             |
| Y         | JP 2000-12394 A (Showa Denko K.K.),<br>14 January, 2000 (14.01.00),<br>Claims; Par. Nos. [0115], [0209]<br>& WO 99/028932 A1 & EP 000971382 A1<br>& CN 001297569 | 41, 42                |
| Y         | JP 2000-91165 A (Vishay Sprague, Inc.),<br>31 March, 2000 (31.03.00),<br>Par. No. [0016]<br>& US 006010660 A1 & EP 000984469 A2                                  | 47-48                 |
| A         | JP 56-45015 A (Fujitsu Limited),<br>24 April, 1981 (24.04.81) (Family: none)   | 1-48                  |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

BEST AVAILABLE COPY

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/06857

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01G 9/042, H01G 9/052

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01G 9/042, H01G 9/052

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号               |
|-----------------|---|--------------------------------|
| X               | J P 48-25859 A (松下電器産業株式会社), 4. 4   | 1-17, 30, 32                   |
| Y               | 月. 1973 (04. 04. 73), 第2頁 (ファミリーなし)   | -35<br>24-26, 36-4<br>3, 47-48 |
| X               | J P 63-216901 A (キャボット コーポレーション), 9. 9月. 1988 (09. 09. 88), 特許請求の範                      | 1-17, 30, 32                   |
| Y               | 囲, &US 004722756 A1&GB 00220142<br>7 A&FR 002611368 A&DE 00373701<br>6 A&ES 002006217 A | -35<br>24-26, 36-4<br>3, 47-48 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 10. 01

国際調査報告の発送日

13.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区蔵が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大澤 孝次

5R

7924

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

| C (続き) 関連すると認められる文献 |   |                     |
|---------------------|---|---------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*     | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号    |
| X                   | JP 60-152016 A (ヘルマン・ツェー・スタルク・ベルリン), 10. 8月. 1985 (10. 08. 85), 特許請求の範囲, 実施例2, &DE 003336453 A&GB 002147611 A&US 004548672 A1 | 1-17, 30, 32-35     |
| Y                   |   | 24-26, 36-43, 47-48 |
| Y                   | JP 10-340831 A (日本ケミコン株式会社), 22. 12月. 1998 (22. 12. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)  | 36-40               |
| Y                   | JP 2000-188243 A (昭和電工株式会社), 4. 7月. 2000 (04. 07. 00), [0006], &WO 00/036617 A1&AU 001684600 A                                | 24-26, 43           |
| Y                   | JP 2000-12394 A (昭和電工株式会社), 14. 1月. 2000 (14. 01. 00), 特許請求の範囲, [0115], [0209], &WO 99/028932 A1&EP 000971382 A1&CN 001297569 | 41, 42              |
| Y                   | JP 2000-91165 A (ヴィシャイ スプレイグ, インコーポレイテッド), 31. 3月. 2000 (31. 03. 00) [0016], &US 006010660 A1&EP 000984469 A2                 | 47-48               |
| A                   | JP 56-45015 A (富士通株式会社), 24. 4月. 1981 (24. 04. 81) (ファミリーなし)  | 1-48                |

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)